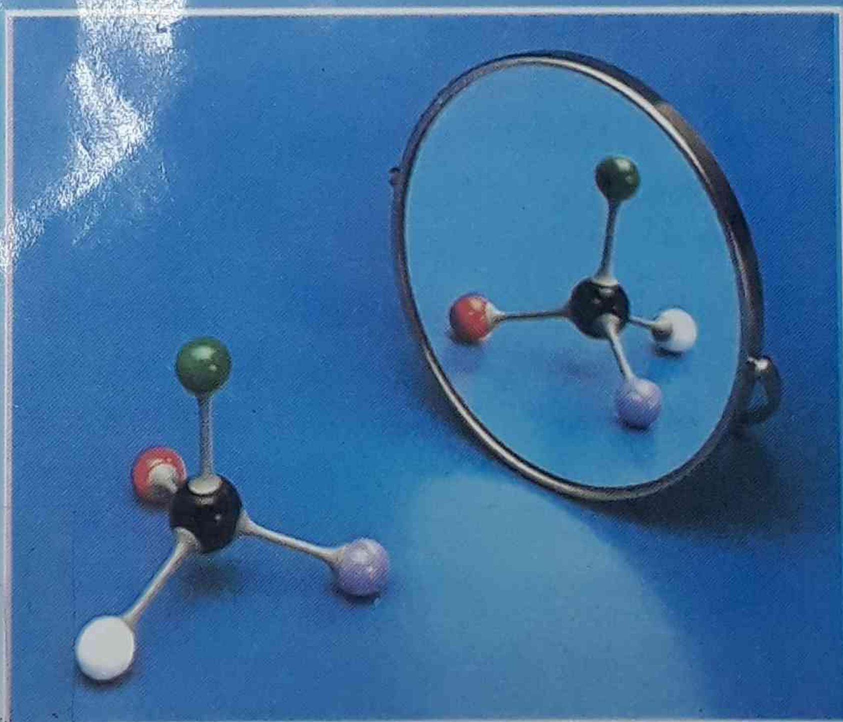
4

HÓA HỌC
Lập Thể

LÊ NGỌC THẠCH



23
36
THƯ VIỆN
KHOA HỌC TỔNG HỢP TP. HCM
16
3



NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP.HỒ CHÍ MINH

XIN CHÚ Ý !!!

Tôi rất mỏng manh và rất quý. Bạn đọc tôi xin đừng mạnh tay. Đừng viết vào các trang giấy. Đừng làm rách và nhất là đừng cắt những tờ nào bạn thích. Vì tôi còn phục vụ nhiều bạn khác nữa. Cám ơn. Hẹn gặp lại

LÊ NGỌC THẠCH

HÓA HỌC LẬP THỂ

THƯ VIỆN KHOA HỌC TỔNG HỢP
VV 316/2018

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
TP. HỒ CHÍ MINH

GT.01.H(V)
ĐHQG. HCM-01 19/501

H.GT.176–01(T)

Kính dâng

Hương hồn

Ba Má

LỜI NÓI ĐẦU

Như chúng ta đã biết, cho đến nay số lượng các hợp chất hữu cơ đã được biết lên đến mức hàng triệu chất nhưng vẫn còn được tiếp tục tổng hợp thêm trong các phòng thí nghiệm hoặc cô lập từ tự nhiên. Số lượng các hợp chất có được rất cao như vậy nhưng số lượng các nguyên tố tạo thành chúng chỉ vỏn vẹn có một số rất ít, chủ yếu là carbon, hidrogen, oxigen, nitrogen ...

Sở dĩ được tạo thành từ rất ít nguyên tố mà lại có được rất nhiều sản phẩm như vậy, đó là nhờ ở cách tạo nối và sự sắp xếp giữa các nguyên tử trong không gian của các phân tử hữu cơ thật vô cùng phong phú.

Sự việc này ngoài vấn đề tạo cho các hợp chất hữu cơ có được một số lượng rất lớn còn góp phần quyết định cho các hợp chất này có được một tính chất cực kỳ quan trong trong cuộc sống của chúng ta, đó là hoạt tính sinh học. Chỉ cần một nối đơn σ carbon-hidrogen đơn giản nằm theo một chiều bất thường thì một chất có thể là thuốc trị bệnh trở thành một chất độc, hoặc một chất dẫn dụ côn trùng thành một chất xua đuổi ...

Ngoài ra sự hiểu biết rõ ràng về cơ cấu trong không gian của các hợp chất hữu cơ cũng là điều mơ ước xưa nay của các nhà tổng hợp hữu cơ. Có như thế người ta mới xác định được hầu hết các cơ chế phản ứng và chọn được điều kiện phản ứng, xúc tác chính xác để có thể đạt được một hiệu suất phản ứng cao trong một thời gian ngắn.

Do đó cho đến nay vai trò quan trọng của hóa học lập thể trong hóa học hữu cơ là không ai có thể phủ nhận được. Sự hiểu biết rõ ràng về cơ cấu lập thể của những hợp chất hữu cơ đã được minh định là một điều hết sức cần thiết.

Chủ yếu quyển sách này viết ra để phục vụ cho việc học tập của các sinh viên đang theo học học phần Hóa học Lập thể Hữu cơ, nhưng hy vọng nó sẽ cũng giúp ích cho các học viên cao học hướng hóa hữu cơ dùng làm tài liệu tham khảo khi học các học phần Phân giải Cấu trạng, Tổng hợp Phi đối xứng và Hợp chất Tự nhiên. Ngoài ra theo thiển ý của tác giả nó cũng rất cần thiết cho các sinh viên, học viên cao học theo học các chuyên ngành Hóa Dược và Công nghệ Sinh học, vì trong chương trình đào tạo tại các trường đại học nước ngoài về hai chuyên ngành nói trên học phần này là học phần bắt buộc.

Nhân dịp này, tác giả xin chân thành cám ơn chuyển tiếp sinh Đỗ Quang Hiền và các giảng viên trong nhóm nghiên cứu Tinh dầu và Hóa học Xanh đã giúp đỡ rất nhiều cho tác giả về phần kỹ thuật trong giai đoạn hoàn tất quyển sách này, cũng như sự động viên về tinh thần của các em sinh viên chuyên ngành Hóa Hũu cơ.

Cuối cùng, chắc chắn rằng ấn bản lần đầu tiên này còn nhiều sai sót, tác giả mong nhận được sự góp ý của quý vị độc giả để các ấn bản về sau càng ngày càng hoàn thiện hơn.

Chân thành cám ơn,

Tp Hồ Chí Minh, ngày 10 tháng 09 năm 2004

PGS-TS Lê Ngọc Thạch
Chủ nhiệm Bộ môn Hóa học Hữu cơ
Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh

MỤC LỤC

CHƯƠNG MỘT

CƠ SỞ HÓA HỌC LẬP THỂ

1 PHẠM VI VÀ SỰ PHÁT TRIỂN

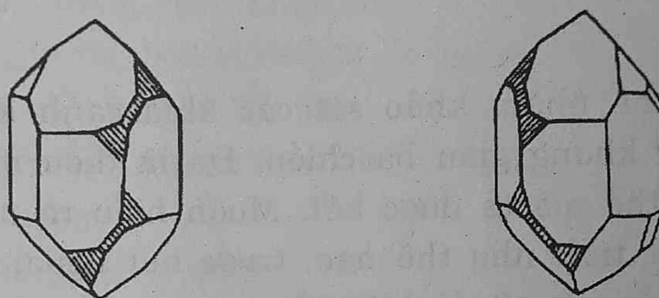
1.1 PHẠM VI

Hóa học lập thể nhằm khảo sát các khía cạnh kiến trúc của phân tử trong không gian ba chiều. Đó là điều mà công thức phẳng không thể mô tả được hết. Muốn hiểu rõ một hợp chất hữu cơ có hoạt tính như thế nào, trước hết người ta phải biết cách *cấu tạo* của nó, tức là biết tổng số nguyên tử, loại nguyên tử và cách nối giữa chúng với nhau trong phân tử. Kế đó là phải xác định *cấu hình* của phân tử, tức là biết vị trí tương đối của các nguyên tử trong không gian được giữ chặt chẽ bằng những nối cộng hóa trị. Cuối cùng, người ta cần biết *cấu trạng ưu đãi* của hợp chất, cấu trạng này có được là do kết quả tổng cộng những ảnh hưởng của các tương tác không nối trong phân tử.

Hóa học lập thể cổ điển chỉ chú trọng đến trạng thái tĩnh của phân tử, nghĩa là mô tả và giải thích tính chất các đồng phân lập thể. Hiện nay, hóa học lập thể đã trở thành một trong những đề tài quan trọng nhất trong hóa học hữu cơ lý thuyết. Thật vậy phạm vi của hóa học lập thể ngày nay được nới rộng nghiên cứu đến các vấn đề có liên quan đến cơ chế phản ứng, kể cả những phản ứng sinh tổng hợp. Nói cách khác, hóa học lập thể khảo sát sự tương quan trong không gian giữa các nguyên tử hoặc các nhóm trong phân tử và ảnh hưởng của sự sắp xếp đó trong cân bằng hóa học và vận tốc của các loại phản ứng xảy ra trên hợp chất đó.

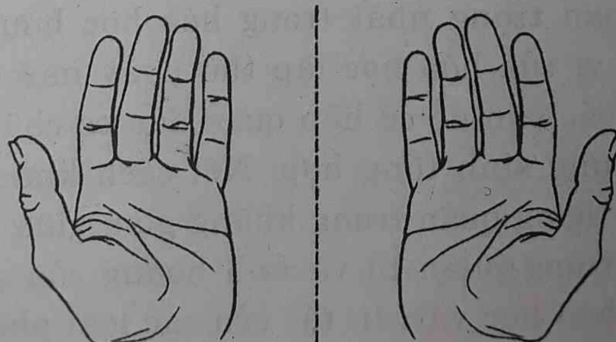
1.2 SỰ PHÁT TRIỂN

Malus (1809) tạo ra ánh sáng phân cực phẳng bởi lưỡng chiết. Arago (1811) và sau đó Biot đã phát hiện ra khả năng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực phẳng của tinh thể thạch anh, khả năng này gọi là tính quang hoạt. Năm 1815, Biot tìm thấy sự quay tương tự xảy ra trong một chất lỏng tự nhiên như tinh dầu thông và dung dịch của một số chất rắn như camphor.

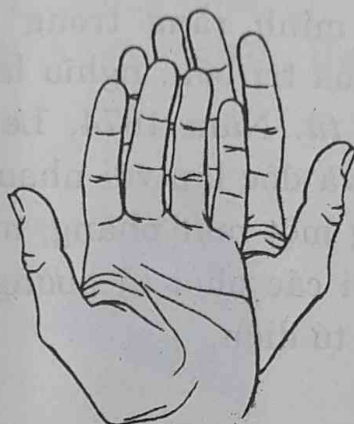


Hình 1.1: Tinh thể thạch anh

Năm 1822, Herschel, nhận thấy rằng một dạng của tinh thể thạch anh quay mặt phẳng ánh sáng phân cực theo chiều quay kim đồng hồ, còn dạng đối hình (tương ứng với ảnh của dạng đầu trong gương phẳng) quay mặt phẳng ánh sáng phân cực theo chiều ngược lại. Như vậy tính quang hoạt có liên hệ mật thiết với tính bất đối xứng của tinh thể. Hóa học lập thể hiện đại gọi tính chất đăc biệt này là *thủ tính*.

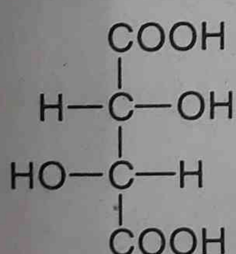


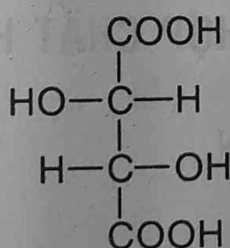
Tay trái Tay phải



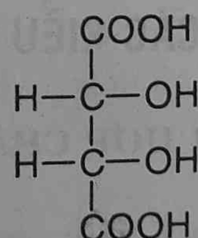
Hình 1.2: Ý nghĩa thủ tính

Pasteur (1848-1853) xác nhận sự hiện hữu của hai acid tartric quang hoạt từ cặn rượu nho: một acid hữu triền (quay mặt phẳng ánh sáng phân cực về phía mặt), một acid tiêu triền (không quay mặt phẳng ánh sáng phân cực). Ngoài ra Pasteur còn thành công trong việc phân tách hỗn hợp tiêu triền acid tartric thành acicd hữu triền và tả triền. Theo Pasteur tính quang hoạt liên kết với tính bất đối xứng trong phân tử. Sau đó ông còn tìm thấy một acid tiêu triền thứ nhì, gọi là acid meso-tartric, acid này không bất đối xứng nên không quay được mặt phẳng ánh sáng phân cực.





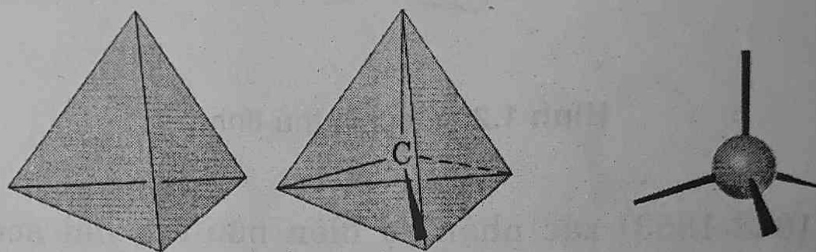
Acid (±)-tartric



Acid *meso*-tartric

Hình 1.3: Acid tartric

Kékulé (1858) chứng minh rằng trong các hợp chất hữu cơ, nguyên tử carbon có hóa trị bốn, nghĩa là có khuynh hướng tạo bốn nối với bốn *phối tử*. Năm 1874, Le Bel và van't Hoff đã nhận thấy, đồng thời và độc lập với nhau, rằng các phối tử này không cùng nằm trong một mặt phẳng, mà có thể hình dung là bốn nối của carbon với các phối tử hướng về bốn đỉnh tứ diện, còn carbon nằm ở tâm tứ diện.



Hình 1.4: Tứ diện và carbon tứ diện

Như vậy, nguyên tử *carbon tứ diện* nối với bốn phối tử khác nhau a, b, d, e được gọi là carbon phi đối xứng, hay carbon thủ tính. Kết quả của việc này là có hai cách sắp xếp khác nhau của các phối tử: một sự sắp xếp ứng với đồng phân quay mặt phẳng ánh sáng phân cực theo một chiều; còn sự sắp xếp thứ nhì ứng với đồng phân có chiều quay ngược lại.

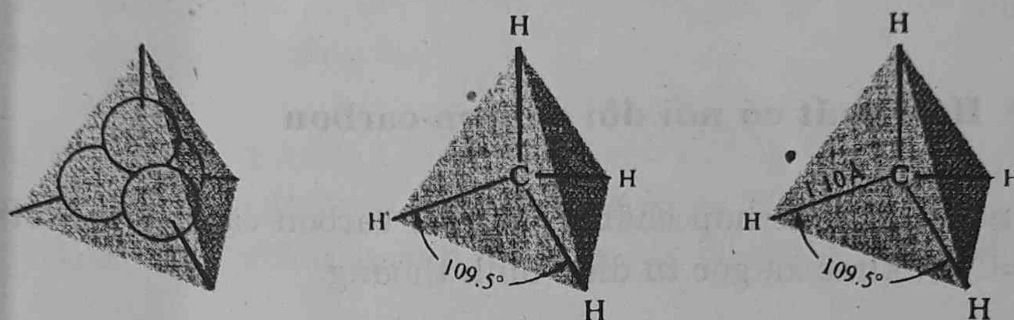
2 CÁC KIỂU NỐI TRONG HỢP CHẤT HỮU CƠ

2.1 HỢP CHẤT ĐƠN GIẢN

2.1.1 Hợp chất bão hòa

2.1.1.1 *Metan*: CH_4, có bốn nối σ tương đương, hướng về bốn đỉnh của tứ diện đều với nguyên tử carbon tại tâm tứ diện. Bốn nối σ này được tạo thành bởi sự che phủ vân đạo tạp chủng sp^3 của carbon và các vân đạo 1s của hidrogen. Cơ cấu tứ diện của

metan được xác định bởi phương pháp nhiễu xạ điện tử cho thấy nối C-H dài 110 pm (1,10 Å) và góc nối H-C-H là 109,5 °.

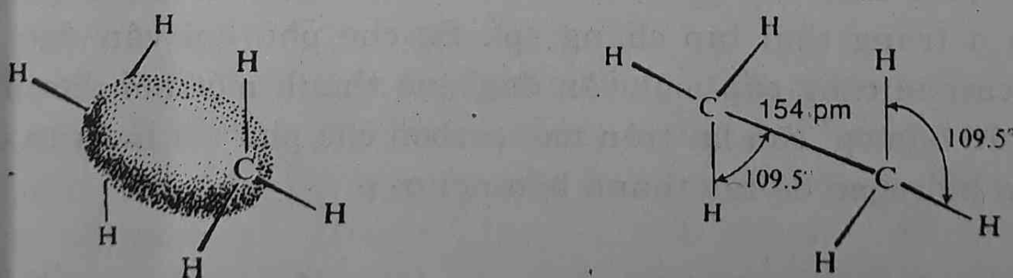


Hình 1.5: Cơ cấu metan

Trong metan, bốn vân đạo nối hoàn toàn tương đương với nhau. Nhưng trong trường hợp các phân tử khác, bốn nối có thể không tương đương với nhau, tính chất s và tính chất p trong các vân đạo nối này thay đổi so với metan.

Với carbon, năng lượng vân đạo 2s thấp hơn năng lượng vân đạo 2p do đó vân đạo mang nhiều tính s hơn sẽ rút điện tử mạnh hơn. Thí dụ trong phân tử clorur metil, nguyên tử clor có độ âm điện mạnh, rút điện tử của nối carbon-clor về phía nó. Để đối lại sự rút điện tử đó, nối carbon-clor dùng một vân đạo tạp chủng có ít tính s hơn, tính s thừa sẽ bổ sung qua ba nối carbon -hidrogen còn lại. Kết quả là nối carbon-hidrogen trong trường hợp này sẽ ngắn hơn, 106 pm, so với 110 pm trong metan.

2.2.1.2 *Etan*: CH_3-CH_3, do sự kết hợp hai đơn vị CH_3, trong đó

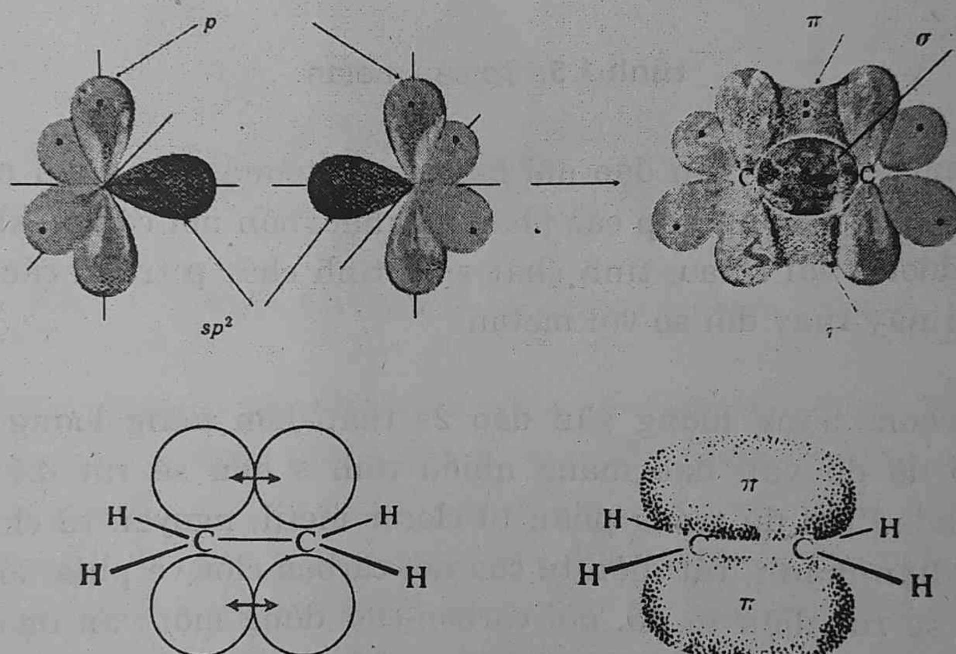


Hình 1.6: Cơ cấu etan

bốn vân đạo tạp chủng sp^3 của mỗi carbon che phủ ba vân đạo 1s của ba nguyên tử hidrogen và vân đạo sp^3 còn lại của mỗi carbon.

2.1.2 Hợp chất có nối đôi carbon-carbon

Góc nối trong các hợp chất có nối đôi carbon carbon như etilen, $CH_2{=}CH_2$, khác xa góc tứ diện bình thường.



Hình 1.7: Cơ cấu etilen

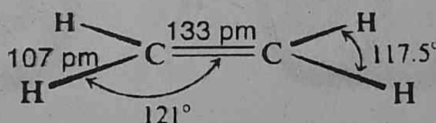
Có nhiều cách biểu diễn nối đôi carbon carbon trong phân tử etilen. Một cách rất phổ biến là xem hai nguyên tử carbon của etilen ở trạng thái tạp chủng sp^2. Sự che phủ hai vân đạo sp^2 (mỗi carbon cung cấp một vân đạo) tạo thành một nối đơn σ_{C-C}. Hai vân đạo sp^2 còn lại trên mỗi carbon che phủ với hai vân đạo 1s của hidrogen để tạo thành bốn nối σ_{C-H}.

Như vậy mỗi nguyên tử carbon còn lại một vân đạo 2p thuần túy thẳng góc với mặt phẳng tạo bởi các carbon và hidrogen. Sự

che phủ bên của hai vân đạo này tạo thành một nối π. Tóm lại, nối đôi carbon carbon gồm có một nối σ (sp^2-sp^2) và một nối π (p-p). Nối π yếu hơn nối σ đưa đến kết quả là nối đôi carbon-carbon có độ phản ứng cao.

Như vậy phân tử etilen phải có cơ cấu phẳng và góc nối H-C-H bằng 120°. Trên thực tế, etilen đúng là có cơ cấu phẳng, nhưng góc nối H-C-H chỉ bằng 116,6° trong khi đó góc nối H-C-H bằng 121,7°.

Các cách nối trong etilen làm cho ta nghĩ rằng có hai loại nối khác nhau giữa hai carbon. Đó không phải là cách biểu diễn duy nhất, người ta quan niệm rằng vân đạo nối sp^2 và vân đạo p của nối đôi carbon-carbon có thể tổ hợp lại với nhau một lần nữa tạo ra nối đôi mới bao gồm hai nối carbon-carbon cong, hoàn toàn tương đương với nhau. Đó là vân đạo nối τ, có thể biểu diễn bằng hai vân đạo có dạng như hai trái chuối nằm giữa hai carbon. Hai cách biểu diễn σ+π và τ được xem hoàn toàn tương đương với nhau.

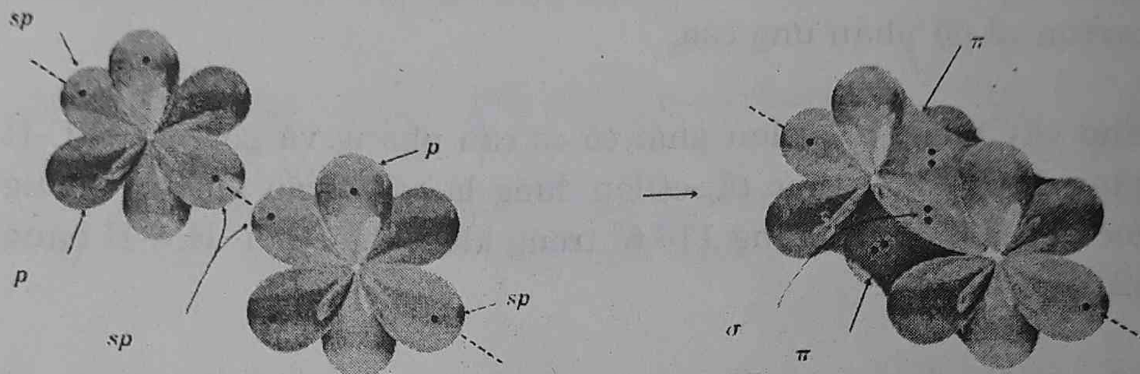


Hình 1.8: Độ dài và góc nối nối etilen

2.1.3 Hợp chất có nối ba carbon-carbon

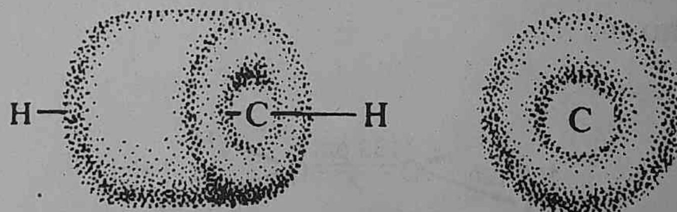
Acetilen, H-C≡C-H, là hợp chất hữu cơ đơn giản nhất có sự tạp chủng sp. Sự che phủ hai vân đạo sp của hai nguyên tử carbon-carbon tạo nên nối σ nằm giữa hai nguyên tử này. Vân đạo sp còn lại trên mỗi nguyên tử carbon che phủ với vân đạo 1s của hidrogen, tạo thành nối $\sigma_{C\text{-}H}$. Mỗi nguyên tử carbon còn lại hai vân đạo p thẳng góc với nhau và thẳng góc với nối σ, các vân

đạo này che phủ bên với nhau tạo thành hai nối π. Như vậy nối ba carbon-carbon bao gồm một nối σ (sp-sp) và hai nối π (p-p).



Hình 1.9: Sự tạo thành nối C≡C

Có giả thuyết cho rằng hai nối π và một nối σ phối hợp lại với nhau tạo thành một đám mây điện tử hình trụ phân phối đối xứng bao quanh trục liên nhân.



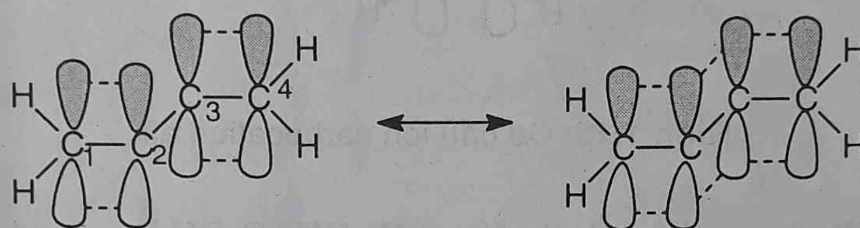
Hình 1.10: Cơ cấu nối ba của acetilen

2.2 PHÂN TỬ TIẾP CÁCH

2.2.1 Tiếp cách π-π

Bốn nguyên tử carbon của 1,3-butadien, CH_2=CH-CH=CH_2, đều ở trạng thái tạp chủng sp^2. Ba nối đơn carbon-carbon được tạo thành do sự che phủ vân đạo sp^2 của mỗi nguyên tử carbon, còn sáu nối carbon-hidrogen thì do sự che phủ giữa vân đạo sp^2 của carbon với vân đạo 1s của hidrogen.

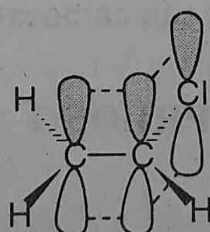
Mỗi nguyên tử carbon còn một vân đạo 2p chưa dùng, sự che phủ bên hai vân đạo 2p của C1 và C2 và của C3 và C4 tạo thành hai nối π tiếp cách. Ngoài ra, vân đạo 2p của hai nguyên tử carbon C2 và C3 cũng có thể che phủ bên với nhau. Do đó nối σ giữa C2 và C3 có tính nối π một phần. Như vậy bốn vân đạo 2p trong 1,3-butadien có thể che phủ với nhau tạo thành một *vân đạo nới rộng* bao trùm tất cả bốn carbon.



Hình 1.11: Cơ cấu 1,3-butadien

2.2.2 Tiếp cách p-π, p-p

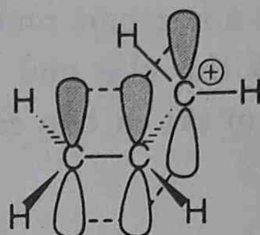
2.2.2.1 ***Clorur vinil*:** Trong CH_2=CH-Cl, sự che phủ bên của vân đạo 3p chứa đôi điện tử cô lập của clor với vân đạo 2p đang tạo nối π (C1-C2) làm cho nối đơn C1-Cl có tính nối π một phần.



Hình 1.12: Cơ cấu clorur vinil

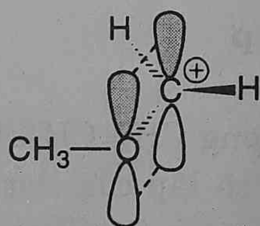
Tương tự với trường hợp của các vinil eter, CH_2=CH-O-R, vân đạo p của nguyên tử oxigen có thể che phủ bên với vân đạo p của nguyên tử carbon tạp chủng sp^2 kế cận, hay nói cách khác đi nối đơn C-O này cũng có tính nối π một phần.

2.2.2.2 Carbocation alil: $CH_2=CH-CH_2^{\oplus}$, có sự che phủ bên giữa vân đạo π của nối đôi C=C và vân đạo p trống của carbocation.



Hình 1.13: Cơ cấu ion carbocation alil

2.2.2.3 Carbocation metoximetil: $CH_3-O-CH_2^{\oplus}$, có sự che phủ bên giữa vân đạo p chứa đôi điện tử cô lập của oxigen và vân đạo p trống của carbocation.



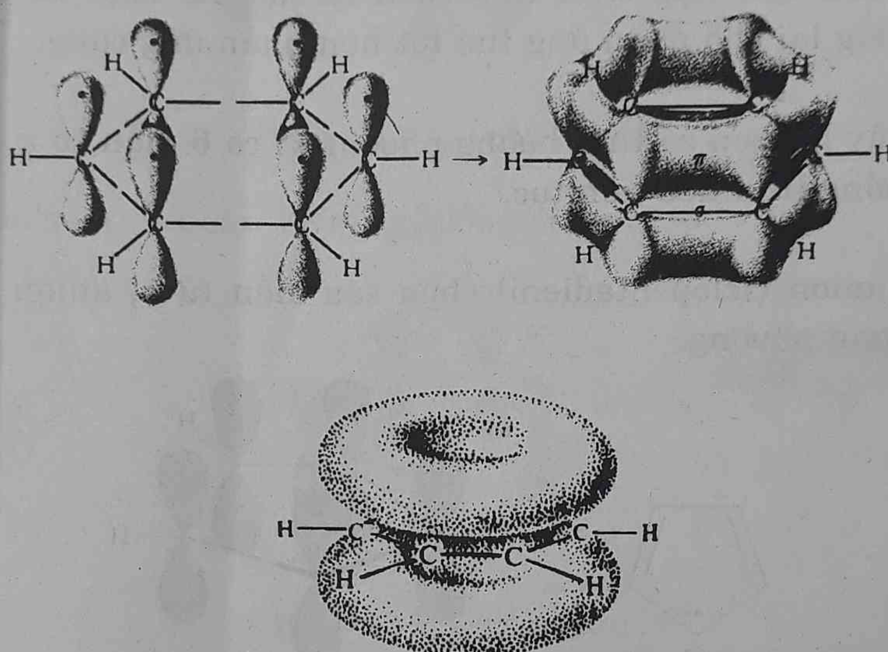
Hình 1.14: Cơ cấu carbocation metoximetil

2.3 PHÂN TỬ HƯƠNG PHƯƠNG

2.3.1 Cơ cấu benzen

Thí nghiệm về nhiễu xạ tia X và nhiễu xạ điện tử cho biết phân tử benzen có cơ cấu phẳng và hoàn toàn đối xứng. Sáu nguyên tử carbon chiếm các đỉnh của một lục giác đều. Do đó 6 nối carbon-carbon đều bằng nhau và bằng 139 pm, và tất cả các góc nối C-C-C đều bằng 120°. Ngoài ra, độ dài các nối carbon-hidrogen là 108 pm và góc nối H-C-C cũng bằng 120°.

Như vậy các nguyên tử carbon trong phân tử benzen đều ở trạng thái tạp chủng sp^2, sáu nguyên tử carbon này nối với nhau tạo thành một lục giác đều bằng sáu nối đơn carbon-carbon tạo ra do sự che phủ theo trục của các vân đạo sp^2. Vân đạo tạp chủng sp^2 còn lại của mỗi nguyên tử carbon che phủ với vân đạo 1s của hidrogen tạo thành sáu nối C-H nằm trong mặt phẳng vòng.



Hình 1.15: Vân đạo π bất định xứ trong benzen

Mỗi nguyên tử carbon còn một vân đạo 2p thẳng góc với mặt phẳng vòng hợp lại tạo ra ba cặp vân đạo bất định xứ. Các cặp vân đạo này không cô lập mà liên kết lại tạo thành hai đám mây điện tử nằm trên và dưới nhân benzen, không thuộc hẳn một carbon nào.

2.3.2 Tính hương phương và qui tắc Hückel

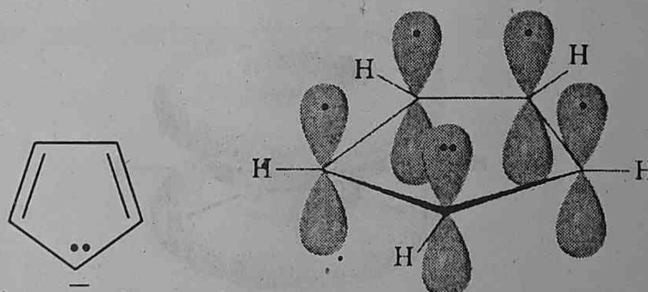
Tính hương phương là một tính chất đặc biệt của một nhóm hợp chất hữu cơ có cơ cấu thỏa mản được những yêu cầu của qui tắc Hückel. Qui tắc này bao gồm ba điều kiện sau đây:

- Cơ cấu vòng phẳng.
- Cộng hưởng liên tục và trãi đều khắp hệ thống vòng.
- Có 4n + 2 điện tử π với n là một số nguyên (0, 1, 2, 3, ...).

Hợp chất hương phương có thể là những phân tử trung hòa, ion (cation, anion) hoặc hợp chất dị hoàn, có một hoặc nhiều vòng. Chúng bền hơn hợp chất tiếp cách lý thuyết, mặc dù bất bão hòa nhưng lại cho phản ứng thế tốt hơn phản ứng cộng.

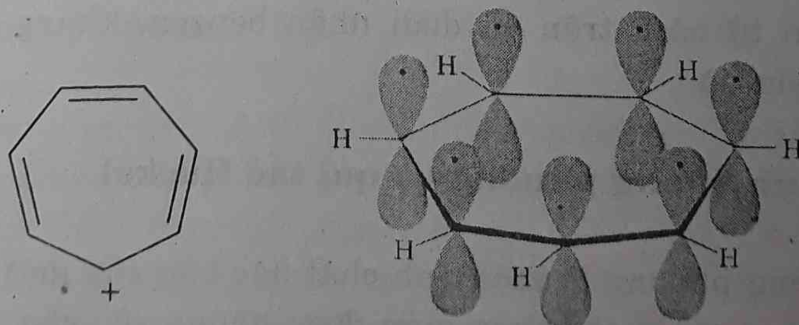
- Như vậy benzen có tính hương phương vì có 6 điện tử π, phẳng, cộng hưởng tròn đều liên tục.

- Carboanion ciclopentadienil chứa sáu điện tử π, anion này có tính hương phương.



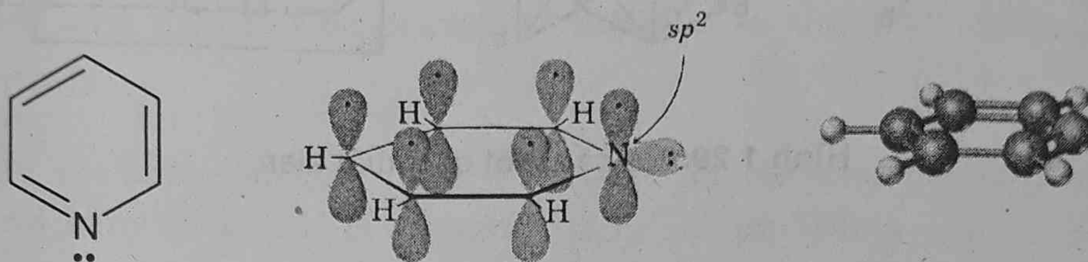
Hình 1.16: Cơ cấu carbanion ciclopentadienil

- Carbocation cicloheptatrienil có 6 điện tử π phân phối đều khắp hệ thống vòng, do đó hệ thống vòng này phải phẳng và như vậy nó có tính hương phương.



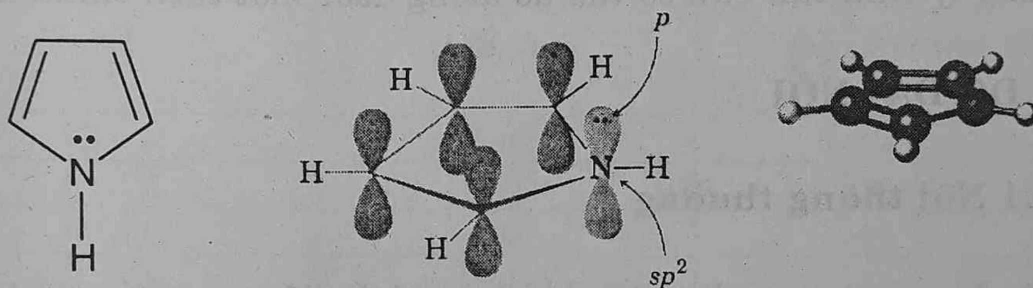
Hình 1.17: Cơ cấu carbocation cicloheptatrienil

- Piridin là một hợp chất dị hoàn hương phương vòng sáu, là một thí dụ cho thấy từ hương phương phong phú hơn từ thơm (mộc mạc, dễ gây hiểu lầm là chất có thể ngửi được dễ dàng).



Hình 1.18: Cơ cấu piridin

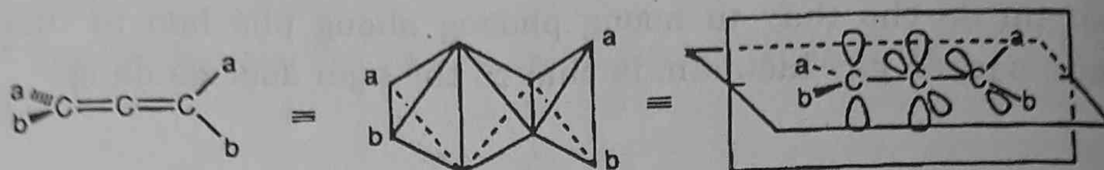
- Pirol là một dị hoàn hương phương vòng năm.



Hình 1.19: Cơ cấu pirol

2.4 PHÂN TỬ CÓ NỐI ĐÔI KẾ CẬN

Các phân tử có nối đôi kế cận được xếp chung vào một nhóm gọi là nhóm **cumulen** trong đó alen, $H_2C=C=CH_2$, là hợp chất đơn giản nhất. Nguyên tử carbon ở giữa phân tử alen tạp chủng sp, trong khi đó hai carbon hai bên còn lại tạp chủng sp^2. Hai vân đạo p còn lại của carbon ở giữa thẳng góc nhau và phủ bên với hai vân đạo p còn lại của hai carbon hai bên tạo hai nối π. Hai nối π này nằm trong hai mặt phẳng thẳng góc với nhau. Do đó bốn phối tử của hai carbon C1 và C3 từng cặp lần lượt nằm trong hai mặt phẳng thẳng góc với nhau. Nối đơn C-H dài 109 pm, hai nối đôi C=C bằng nhau và bằng 131 pm. Góc nối H-C-H bằng 118,4 °.



Hình 1.20: Cơ cấu một dẫn xuất alen

3 ĐỘ DÀI, GÓC VÀ NĂNG LƯỢNG NỐI

Độ dài, góc và năng lượng nối trong các hợp chất hữu cơ là những lý tính căn bản có thể đo lường được một cách chính xác.

3.1 ĐỘ DÀI NỐI

3.1.1 Nối thông thường

Nối đơn carbon-carbon có khoảng cách liên nguyên tử bằng 154 pm, nối đôi carbon-carbon bằng 133 pm và nối ba carbon-carbon bằng 120 pm. Các trị số này áp dụng cho hầu hết các phân tử đơn giản. Tuy nhiên các nối carbon-carbon trong phân tử benzen đều bằng 139 pm, trị số này nằm giữa độ dài nối đơn và nối đôi.

Độ dài nối carbon-hidrogen tùy thuộc kiểu tạp chủng hóa của nguyên tử carbon, sự giảm tính chất p có khuynh hướng rút ngắn chiều dài nối (C-H metan = 110 pm; C-H etilen = 107,6 pm; C-H acetilen = 106 pm)

Độ dài nối carbon-halogen thay đổi theo halogen như: C-F = 138 pm; C-Cl = 177 pm; C-Br = 194 pm; C-I = 214 pm.

Nối đơn carbon-oxigen trong alcol và eter có độ dài bằng 143 pm, còn nối đôi C=O trong aldehid và ceton bằng 122 pm.

Độ dài các nối đơn carbon-nitrogen trong amin bằng 147 pm trong khi đó nối đôi C=N của diazometan có chiều dài bằng 134 pm và trong nitril nối ba C≡N bằng 115 pm. Như vậy sự tăng tính chất nối đa của nối sẽ đưa đến sự thu ngắn chiều dài nối.

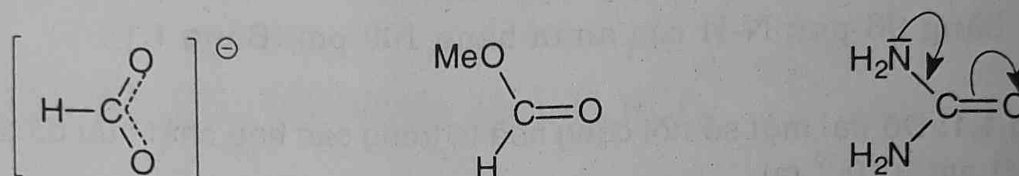
Các nối khác có mặt trong hợp chất hữu cơ như nối O-H của alcol bằng 96 pm; N-H của amin bằng 100 pm (**Bảng 1.1**).

Bảng 1.1: Độ dài một số nối cộng hóa trị trong các hợp chất hữu cơ đơn giản (1 pm = 10^{-12} m).

Nối	Hợp chất	Độ dài (pm)
C – C	Akan	154
C = C	Alken	133
C ≡ C	Alkin	120
C – H	Metan	110
C – H	Etilen	107,6
C – H	Acetilen	106
C – C	Benzen	139
C – F	Fluorur	138
C – Cl	Clorur	177
C – Br	Bromur	194
C – I	Iodur	214
C – O	Alcol và eter	143
C = O	Aldehid và ceton	122
C – N	Amin	147
C = N	Diazometan	134
C ≡ N	Nitril	115
C – S	Tiol	182

Sự tương tác giữa các nhóm trong một phân tử cũng đưa đến sự biến đổi độ dài nối. Thí dụ trong anion format hai nối carbon-

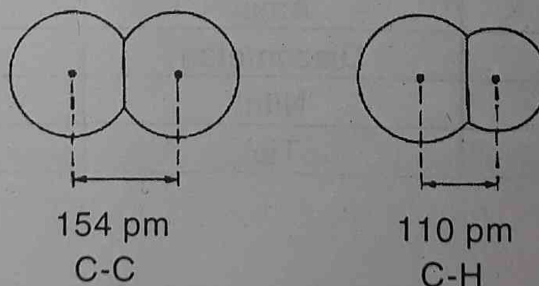
oxigen đều bằng nhau (127 pm) ngắn hơn một nối đơn thuần túy. Trong khi đó nối đôi C=O trong format metil có tính nối đôi gần hoàn toàn (122 pm), còn nối đơn C-O có tính nối đôi một phần nhỏ (130 pm). Trong ure, nối đơn C-N có tính nối đôi quan trọng (137 pm), còn nối C=O không còn đủ tính nối đôi (125 pm).



Hình 1.21: Cơ cấu điện tử của anion format, format metil và ure

3.1.2 Bán kính cộng hóa trị

Nếu ta thừa nhận rằng một cặp hai nguyên tử giống nhau nối với nhau bằng một nối cộng hóa trị, như một cặp hai hình cầu gắn vào nhau, thì bán kính cộng hóa trị của mỗi nguyên tử sẽ bằng phân nửa khoảng cách liên nguyên tử hay độ dài nối. Trị số này giúp ta tiên đoán độ lớn tối thiểu của nguyên tử trong phân tử. Thí dụ bán kính cộng hóa trị của carbon là 77 pm tức bằng đúng phân nửa độ dài nối C-C trong kim cương hay bán kính cộng hóa trị của clor và iod lần lượt là 99 pm và 133 pm theo thứ tự bằng đúng phân nửa khoảng cách liên nhân trong phân tử Cl_2 và I_2.



Hình 1.22: Chiều dài nối C-C và C-H

Trong trường hợp hai nguyên tử khác nhau, độ dài nối bằng tổng số bán kính cộng hóa trị của hai nguyên tử nối. Thí dụ độ dài nối H-Cl là 129 pm bằng tổng số bán kính cộng hóa trị của H và Cl (30 pm + 99 pm).

3.1.3 Bán kính van der Waals

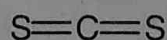
Các nguyên tử không nối (với nhau) có một độ lớn nhất định, phân nửa độ lớn hay độ *kềnh càng* này của nguyên tử này được gọi là bán kính van der Waals. Khi hai nguyên tử không nối với nhau được đưa lại gần nhau, sức đẩy giữa chúng gia tăng đến một cực đại khi chúng gần khít với nhau, nghĩa là khi đó khoảng cách giữa hai nhân bằng tổng số hai bán kính van der Waals của hai nguyên tử. Như vậy hai nguyên tử không nối có thể tiến đến sát gần nhau nhưng không thể chồng chất lên nhau được.

Bán kính van der Waals cũng là khoảng cách ngắn nhất giữa hai nguyên tử của hai phân tử kề nhau trong mạng tinh thể.

3.2 GÓC NỐI

Góc nối được xác định bởi các phương pháp nhiễu xạ tia X, nhiễu xạ điện tử, ... Chỉ có vài phân tử đa nguyên tử đơn giản có cơ cấu thẳng hàng như CO_2, CS_2 (carbon tạp chủng sp) còn phần lớn các phân tử có từ ba nguyên tử trở lên hầu hết đều không thẳng hàng và góc này thường lớn hơn 90°.

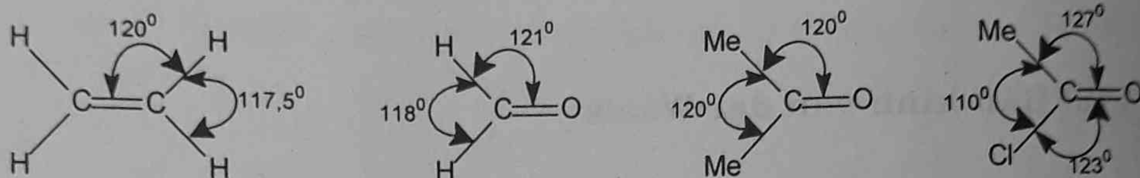




Hình 1.23: Cơ cấu dioxid carbon và disulfur carbon

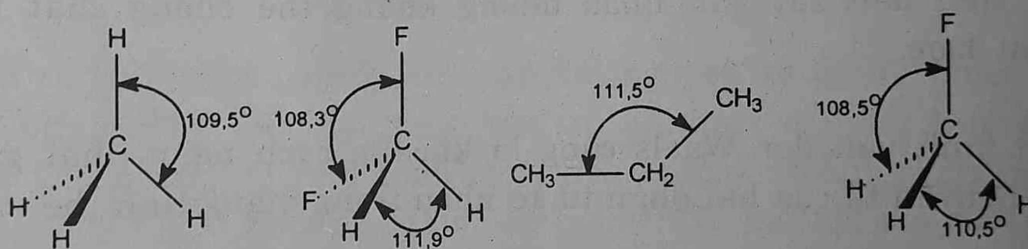
THƯ VIỆN KHOA HỌC TỔNG HỢP
VV 316/2018

Sau đây là góc nối của một số hợp chất có chứa carbon tạp chủng sp^2. .Trong những hợp chất này góc nối dao động chung quanh 120^o.



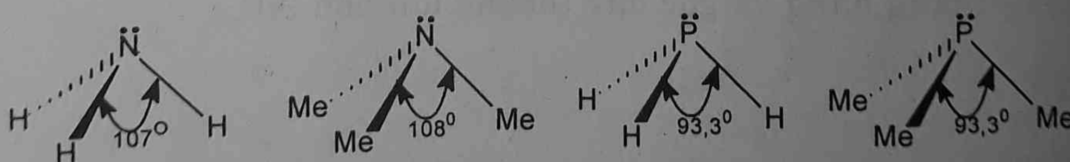
Hình 1.24: Góc nối trong etilen, formaldehid, aceton và clorur acetil

Còn bốn nối của nguyên tử carbon tạp chủng sp^3 hướng về bốn đỉnh của một hình tứ diện đều. Do đó trong các hợp chấ có chứa carbon sp3 các góc nối có trị số gần bằng góc tứ diện (109°28).



Hình 1.25: Góc nối trong metan, difluorometan, propan và fluorometan

Góc nối trong trường hợp các nguyên tử khác có sự tạp chủng sp^3 như trong trimetilamin, trimetilphosphin thường trong khoảng nhỏ hơn 108^o.



Hình 1.26: Góc nối trong amoniac, trimetilamin, phosphin và trimetilphosphin

3.3 NĂNG LƯỢNG NỐI

Năng lượng nối của một phân tử có hai nguyên tử là năng lượng cần thiết để cắt đứt nối và tạo thành nguyên tử trung hòa hay gốc tự do ở trạng thái năng lượng thấp nhất. Trong trường hợp các phân tử đa nguyên tử năng lượng nối thường được tính bằng *thiêu nhiệt*, mặc dù đó chỉ là những năng lượng nối trung bình.

Nhiệt hidrogen hóa một nối đôi đơn giản như trong propilen, CH_3-CH=CH_2 là 30,3 kcal/mol và trong 1,5-hexadien là 60,5 kcal/mol ứng với hai lần nhiệt hidrogen hóa của một nối đôi đơn giản. Tuy nhiên nhiệt hidrogen hóa của một hệ thống tiếp cách, như 1,3-butadien, CH_2=CH-CH=CH_2, chỉ bằng 57,1 kcal/mol. Sự sai biệt này do có sự cộng hưởng trong 1,3-butadien.

Tương tự, nhiệt hidrogen hóa benzen phải bằng ba lần nhiệt hidrogen hóa của ciclohexen (28,6 kcal/mol), trong khi đó trị số thực nghiệm đo được là 49,8 kcal/mol, giảm đi 36 kcal/mol. Phần giảm đó là *năng lượng cộng hưởng*. Nếu hệ thống tiếp cách lan rộng, năng lượng cộng hưởng sẽ tăng lên, thí dụ năng lượng cộng hưởng của stiren là 38,2 kcal/mol.

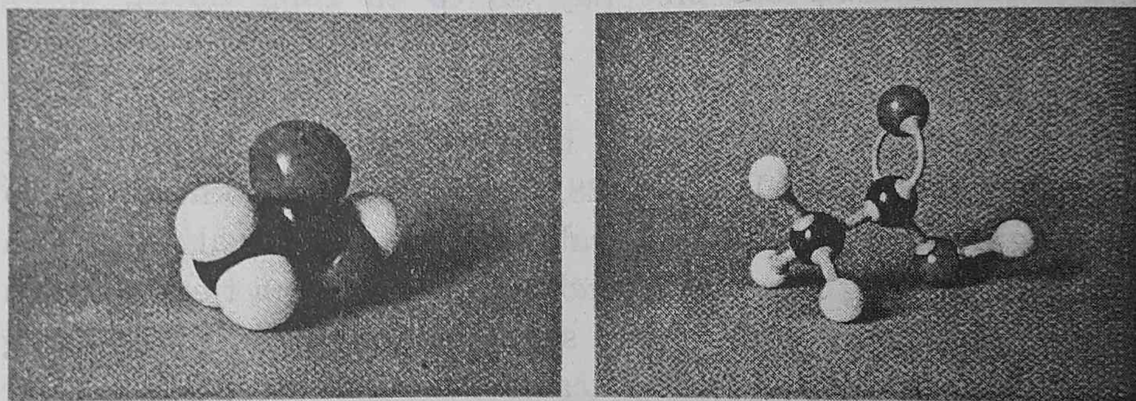
Về mặt thực nghiệm, thiêu nhiệt dễ đo hơn là nhiệt hidrogen hóa vì thiêu nhiệt lớn hơn nhiệt hidrogen hóa nhiều.

4 KIỂU MẪU PHÂN TỬ

Khi biết được bán kính cộng hóa trị, bán kính van der Waals và góc nối, người ta có thể kiến tạo kiểu mẫu phân tử. Kiểu mẫu phân tử rất tiện lợi khi muốn mô hình hóa các phân tử với tỉ lệ lớn, để nghiên cứu cơ cấu hoặc để giảng dạy về hóa học lập thể. Cho đến nay có nhiều loại kiểu mẫu phân tử được đưa ra sử dụng.

Tổng quát trước kia, người ta chia các kiểu mẫu phân tử ra làm hai loại: *vỡ* và *đặc*. Cả hai loại đều có ưu và khuyết điểm có thể bổ sung cho nhau. Kiểu mẫu vỡ cho thấy độ lớn tương đối của các nguyên tử, nhưng khoảng cách liên nhân không được chính xác. Nối hóa học được hình dung bởi các thanh nối, độ dài của các thanh tương ứng với độ dài các nối. Kiểu mẫu đặc cho hình dung được cơ cấu thực sự của phân tử, cho thấy rất rõ độ kềnh càng của các nhóm trí hoán trong phân tử nhưng không hình dung được chiều dài nối.

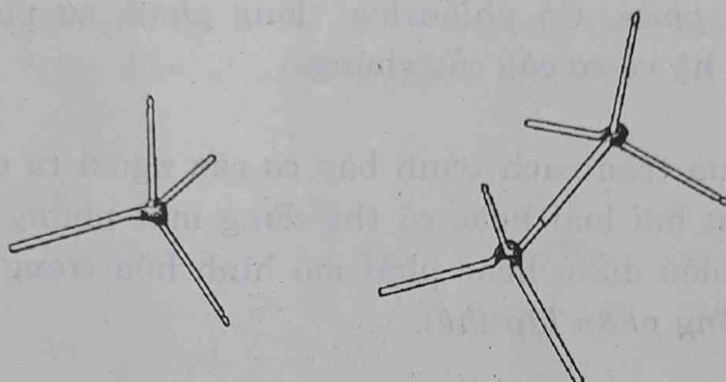
Sau đó, người ta chế tạo ra một kiểu mẫu phân tử vừa vỡ vừa đặc. Muốn có kiểu mẫu vỡ người ta tách kiểu mẫu đặc ra và nối những hình cầu lại với nhau bằng những thanh nối.



Hình 1.27: Kiểu mẫu đặc và vỡ của phân tử acid acetic

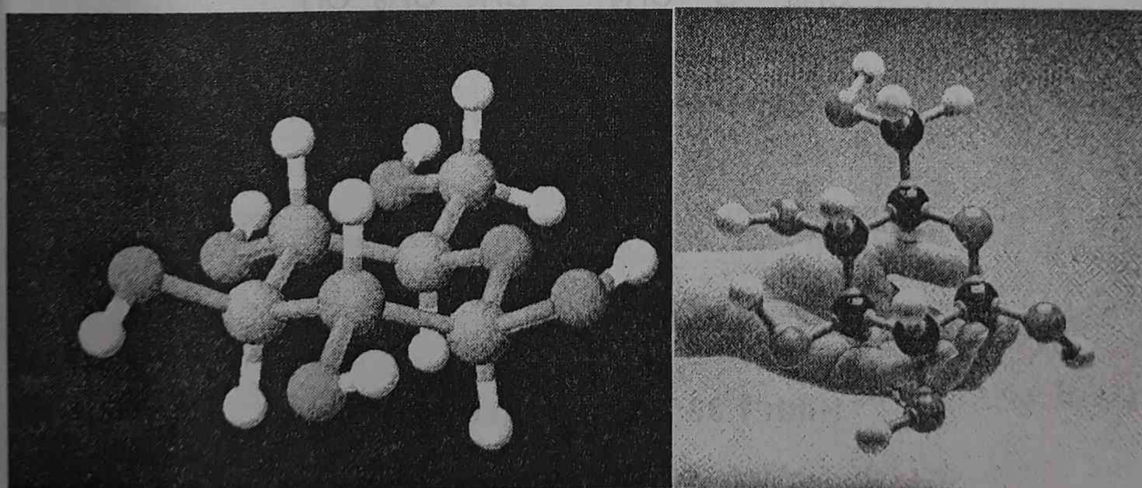
Trong kiểu mẫu vỡ có kiểu mẫu *sườn* và kiểu mẫu *cầu và thanh*. Trong kiểu mẫu cầu và thanh có nhiều dạng: - Nguyên tử được biểu diễn bằng những hình cầu có những lỗ tròn xuyên tâm ứng với hóa trị của nguyên tử; - Nguyên tử được biểu diễn bằng những hình cầu bị cắt mặt, số mặt cắt tương ứng với hóa trị của nguyên tử, với loại kiểu mẫu này người ta có thể biểu diễn vừa kiểu mẫu vỡ vừa kiểu mẫu đặc. Kiểu mẫu sườn thì chỉ biểu diễn cơ cấu các nối mà không chú ý đến độ lớn của nguyên tử. Một đơn vị kiểu mẫu gồm những thanh và ống kim loại hàn lại với

nhau tại điểm tượng trưng cho nhân nguyên tử. Số nối và góc nối đảm bảo tượng trưng đúng cho hóa trị của nguyên tử.



Hình 1.28: Kiểu mẫu sườn metan và etan bằng kim loại

Hiện nay có những phần mềm vi tính (ChemDraw Pro, ChemOffice Pro, Chem3D Pro, Desktop Molecular Modeller ...) cho phép tạo kiểu mẫu phân tử trên máy tính. Các kiểu mẫu này có thể xoay trong không gian ba chiều theo tất cả các hướng. Do đó có thể chọn các cơ cấu thích hợp theo ý muốn và cuối cùng có thể in ra giấy giống như hình chụp kiểu mẫu phân tử trong không gian.



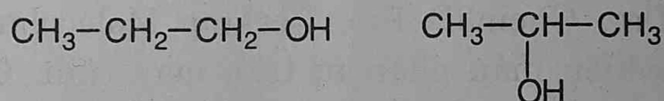
Hình 1.29: Kiểu mẫu phân tử glucoz, $C_6H_{12}O_6$, do phần mềm máy tính cung cấp và lắp ráp bằng kiểu mẫu cầu và thanh

5 ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ

Các hợp chất khác nhau nhưng có cùng công thức phân tử được gọi là *đồng phân*. Có nhiều loại đồng phân, sự phân loại dựa trên sự liên hệ về cơ cấu của chúng.

Đầu tiên, dựa trên cách trình bày cơ cấu người ta chia ra đồng phân ra làm hai loại hoặc có thể dùng mặt phẳng (*đồng phân phẳng*) để biểu diễn, hoặc phải mô hình hóa trong không gian ba chiều (*đồng phân lập thể*).

Các hợp chất đồng phân phẳng có cùng công thức phân tử nhưng cách nối giữa các nguyên tử khác nhau. Trong loại này gồm có *đồng phân vị trí*, *đồng phân cấu tạo*, *sự hỗ biến*.



Hình 1.30: Đồng phân vị trí của 1- và 2-propanol



Hình 1.31: Đồng phân cấu tạo của dimetil eter và etanol

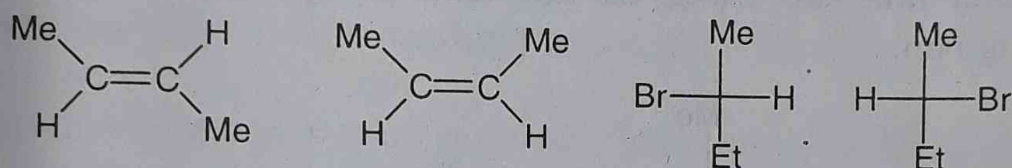


Hình 1.32: Sự hỗ biến enol-ceton.

Các hợp chất đồng phân lập thể thì có cùng công thức phân tử và cùng cách nối nhưng sự sắp xếp các nguyên tử của chúng trong không gian khác nhau.

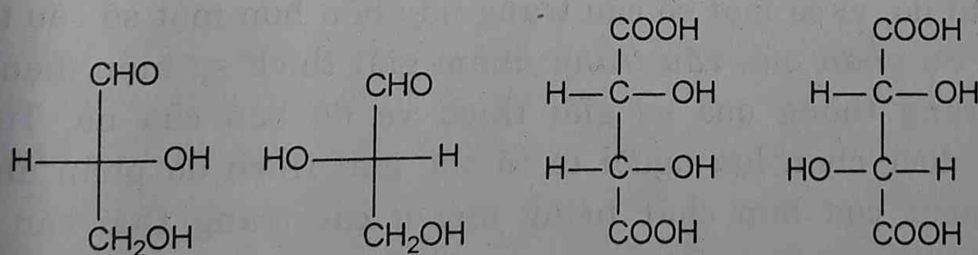
Đồng phân lập thể chia làm hai loại: *đồng phân cấu hình* và *đồng phân cấu trạng*.

Trong đồng phân cấu hình các cơ cấu không thể chuyển hóa qua lại cho nhau được, bao gồm *đồng phân hình học* và *đồng phân quang học*.



Hình 1.33: Đồng phân hình học của 2-buten và đồng phân quang học của 2-bromobutan

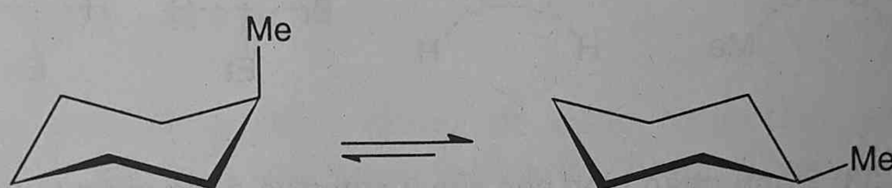
Trong đồng phân quang học người ta còn dùng từ *đối phân* để chỉ các đồng phân quang học, đối xứng nhau qua gương phẳng và không chồng khít lên nhau. Còn *xuyên lập thể phân* cũng là những đồng phân quang học nhưng không phải là gương ảnh đối với nhau. Các đồng phân quang học đều có tính quang hoạt khác nhau.



Hình 1.34: Hai đối phân của gliceraldehid và hai xuyên lập thể phân của acid tartric

Đồng phân hình học còn gọi là *đồng phân cis-trans*, cũng là đồng phân lập thể nhưng không dựa trên tính quang hoạt để phân biệt.

Đồng phân cấu trạng tạo ra do sự quay cơ cấu quanh một hoặc nhiều nối đơn. Do đó các đồng phân cấu trạng có thể chuyển hóa qua lại với nhau. Một phân tử có thể có vô số cấu trạng. Từ đó chia làm *cấu trạng ưu đãi* (cấu trạng bền) và cấu trạng không bền.



Hình 1.35: Cấu trạng không bền và cấu trạng ưu đãi của metilciclohexan

Một cách tổng quát, các cấu trạng khác nhau của cùng một phân tử không là các hợp chất khác nhau, vì giữa chúng có một rào năng lượng rất thấp không thể cô lập riêng ra ở điều kiện phòng thí nghiệm (25°C, 1 atm).

Trong đa số trường hợp, sự quay quanh các nối đơn không hoàn toàn tự do, vì có một số cấu trạng này bền hơn một số cấu trạng khác. Sự *phân giải cấu trạng* nhằm giải thích sự hiện diện một cấu trạng thông qua sự giải thích về độ bền của nó. Từ cấu trạng được chọn lựa người ta có thể giải thích độ phản ứng và tính chất của hợp chất tương ứng ở các trạng thái căn bản, chuyển tiếp và kích thích.

Cấu trạng của một phân tử có thể xác định được bằng các phương pháp vật lý và hóa học.



CHƯƠNG HAI

CẤU TRẠNG HỢP CHẤT PHI HOÀN

Để định nghĩa, người ta gọi *đồng phân cấu trạng* hay *cấu trạng* là các dạng khác nhau trong không gian của cùng một cấu hình.

Sự di chuyển từ một cấu trạng này sang một cấu trạng khác được thực hiện do sự quay quanh một hoặc nhiều nối đơn.

Tổng quát, các cấu trạng khác nhau của cùng một phân tử không tạo nên các hóa tính khác nhau. Thực tế, rào năng lượng giữa chúng rất thấp, không cho phép cô lập chúng trong điều kiện bình thường (25°C, 1 atm).

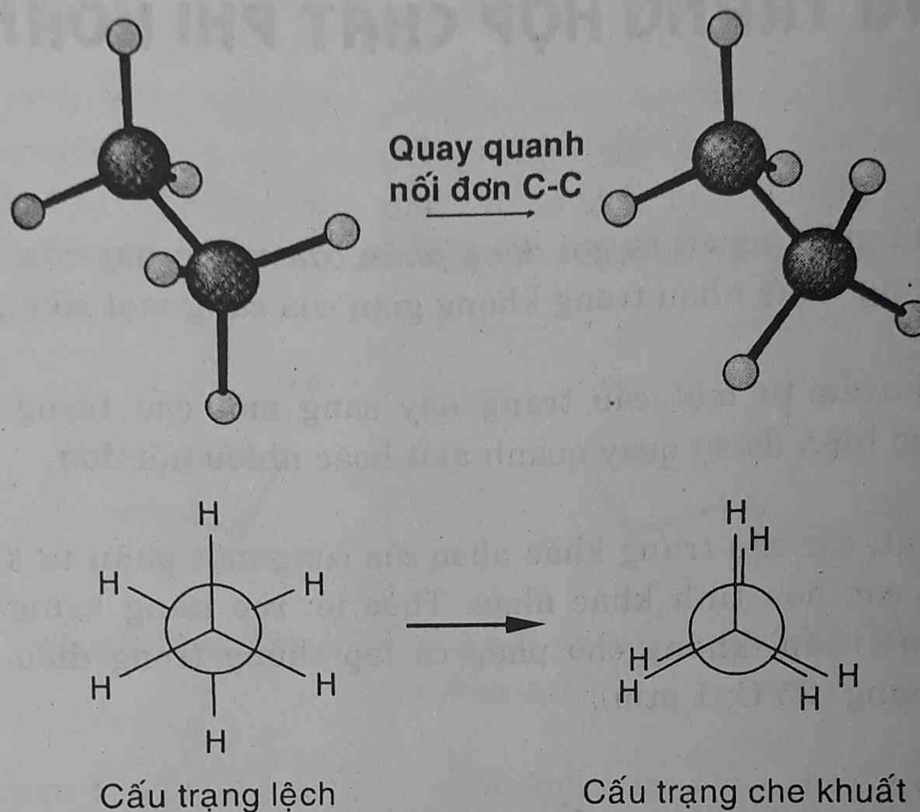
1 CẤU TRẠNG HỢP CHẤT HIDROCARBON BÃO HÒA ĐƠN GIẢN

1.1 ETAN

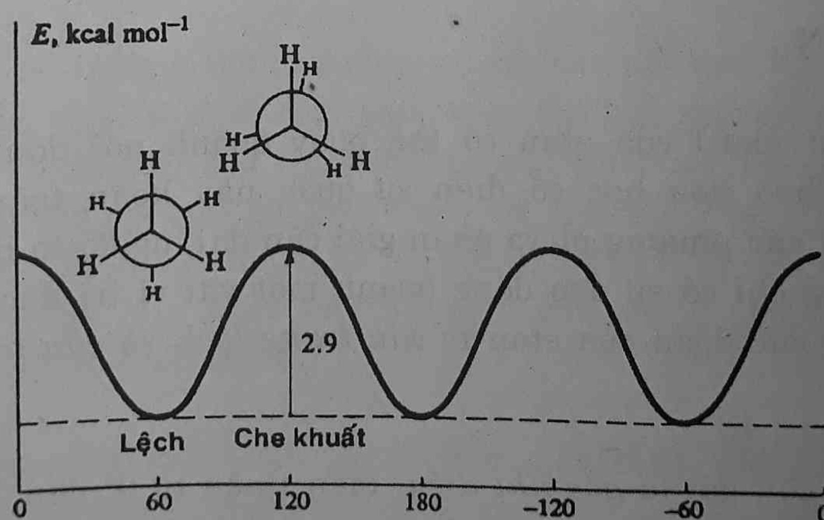
Hai nhóm metil của etan có thể quay quanh nối đơn carbon-carbon. Theo hóa học cổ điển sự quay này hoàn toàn tự do, nhưng với các phương pháp phân giải cận đại, người ta đã chứng minh rằng chỉ có sự dao động quanh một vài vị trí đặc ưu. Hai cấu trạng cực đoan của etan là *cấu trạng lệch* và *cấu trạng che khuất*.

Góc quay còn gọi là *góc nhị diện*, biến thiên từ 0° đến 360° khi nhóm metil thứ nhì quay quanh trục C-C đối với nhóm metil thứ nhất. Sự biến thiên năng lượng theo góc quay là một đường cong

với ba cực đại và ba cực tiểu. Độ cao của *rào năng lượng* trong etan là 2,9 kcal/mol.



Hình 2.1: Các cách biểu diễn cấu trạng lệch và che khuất của etan

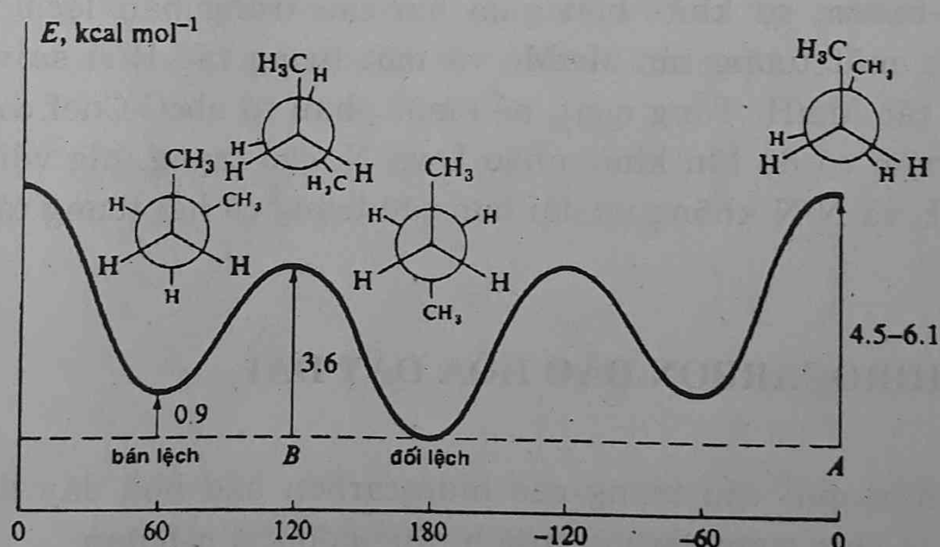


Giản đồ 2.1: Giản đồ năng lượng quay của etan

Cấu trạng lệch bền nhất vì có năng lượng tối thiểu. Cấu trạng che khuất ứng với mức năng lượng cao nhất (tương tác không nối giữa các nguyên tử hidrogen) nên không bền. Như vậy phân tử etan bình thường có cấu trạng lệch, còn cấu trạng che khuất là một trạng thái chuyển tiếp tạo ra khi phân tử etan quay từ cấu trạng lệch này đến cấu trạng lệch khác. Vì rào năng lượng của sự quay khá thấp, các phân tử có dây hở được coi như là quay tự do quanh nối đơn ở nhiệt độ thường.

1.2 *n*-BUTAN

Vấn đề quay tự do quanh nối đơn trở nên quan trọng với những cơ cấu phức tạp hơn, như *n*-butan, trong đó hai nguyên tử hidrogen trên hai carbon của phân tử etan được thay thế bởi hai nhóm metil. Sự biến thiên năng lượng trong *n*-butan theo góc quay là một đường cong hình sin tương tự như etan.



Giản đồ 2.2: Giản đồ năng lượng quay của *n*-butan

Sự che khuất hai nhóm metil đưa tới sức đẩy van der Waals phụ thêm lên chừng 3 kcal/mol giảm dần đến 0 kcal/mol tại 180°. Khi góc quay bằng 120° mỗi nguyên tử hidrogen che khuất một nhóm metil, tổng số sức đẩy van der Waals tăng lên đến

0,8 kcal/mol, sức đẩy này giảm xuống 0 kcal/mol khi góc quay tăng lên hoặc giảm 60°. Tổng số là đường *cong năng lượng quay toàn phần* của *n*-butan.

Cấu trạng bền nhất là cấu trạng *đối lệch*, còn gọi là cấu trạng *anti*. Hai cấu trạng ít bền hơn gọi là cấu trạng *bán lệch* hay *syn*. Ở nhiệt độ thường, *n*-butan là một hỗn hợp đồng phân cấu trạng đối lệch và bán lệch trong đó thành phần bách phân đối lệch quan trọng nhất.

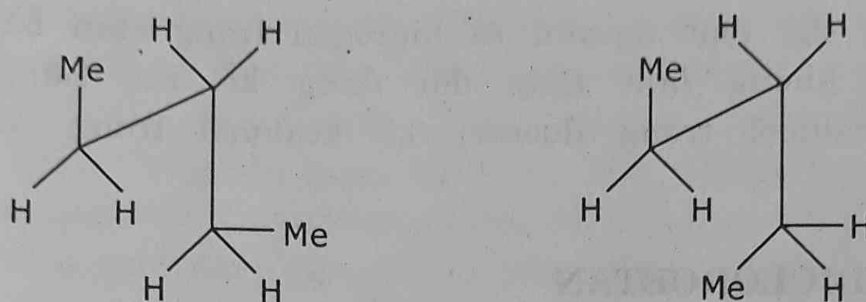
Còn ba cấu trạng che khuất không bền ứng với ba cực đại năng lượng, một cấu trạng *che khuất toàn phần* và hai cấu trạng *che khuất một phần*. Tương tự như trường hợp etan, các cấu trạng này chỉ được xem là những trạng thái chuyển tiếp giữa đồng phân bán lệch và đối lệch hoặc giữa hai đồng phân bán lệch.

Với *n*-butan, sự khác biệt giữa hai cấu trạng bán lệch và đối lệch là một tương tác Me/Me và một tương tác H/H so với hai tương tác Me/H. Tổng quát, nếu một phân tử abcC-Cdef có mang hai nhóm có độ lớn khác nhau L và N, cấu trạng ứng với tương tác L/L và N/N không ưu đãi hơn cấu trạng có hai tương tác L/N.

1.3 HIDROCARBON BÃO HÒA DÂY DÀI

Khi phân giải cấu trạng các hidrocarbon bão hòa dây dài hơn người ta chia sườn carbon thành nhiều đơn vị *n*-butan.

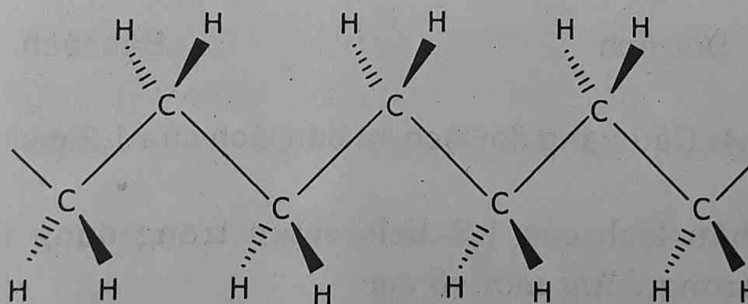
n-Pentan có tất cả bảy cấu trạng (đối lệch và bán lệch). Cấu trạng ưu đãi có nhóm metil và etil đối lệch, kế đó là các cấu trạng bán lệch. Hiệu số năng lượng giữa hai cấu trạng ước chừng 0,5-0,7 kcal/mol. Các cấu trạng khác chứa nhiều dạng bán lệch khác ít bền hơn.



Hình 2.2: Một số cấu trạng của *n*-pentan

n-Hexan có tổng số cấu trạng là 12. Cấu trạng đối lệch bền nhất và chiếm thành phần cao nhất. Hiệu số năng lượng giữa hai cấu trạng ước chừng 0,5 kcal/mol.

n-Alcan có dây dài 12 nguyên tử carbon có cấu trạng hoàn toàn đối lệch ở trạng thái kết tinh. Ở trạng thái lỏng, có sự hiện diện của cấu trạng bán lệch. Hiệu số năng lượng giữa hai cấu trạng ước chừng 0,8 kcal/mol. Các alcan cao thường là một hỗn hợp chứa nhiều đồng phân cấu trạng rất khó khảo sát.



Hình 2.3: Cấu trạng *n*-alcan

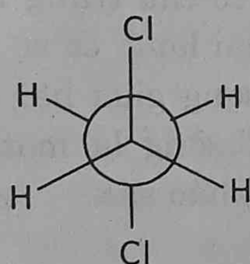
2 CẤU TRẠNG HỢP CHẤT HIDROCARBON BÃO HÒA TRÍ HOÁN

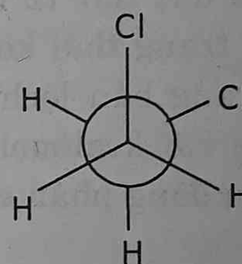
2.1 HALOGENUR ETIL

Sự thay thế một nguyên tử hidrogen trong etan bằng một halogen không làm thay đổi đáng kể rào năng lượng (3,33 kcal/mol trong fluorur; 3,5 kcal/mol trong clorur và bromur).

2.2 1,2-DICLOROETAN

Cấu trạng bán lệch ít bền hơn cấu trạng đối lệch, do có sự xô đẩy lưỡng cực giữa hai nguyên tử clor. 1,2-Dicloroetan kết tinh hoàn toàn ở cấu trạng đối lệch. Còn ở thể khí nó là một hỗn hợp cân bằng chứa 73% cấu trạng đối lệch và 27% cấu trạng bán lệch. Hiệu số năng lượng giữa cấu trạng đối lệch và bán lệch ước chừng 1,03 - 1,32 kcal/mol.





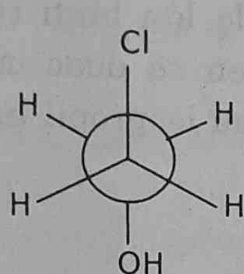
Hình 2.4: Cấu trạng đối lệch và bán lệch của 1,2-dicloroetan

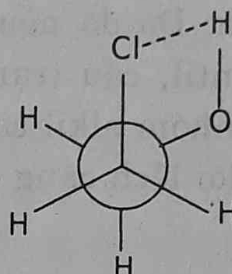
Cấu trạng bán lệch của 1,2-dicloroetan trong dung môi hữu cực ưu đãi hơn trong dung môi vô cực.

2.3 ETANOL 2-TRÍ HOÁN

Cấu trạng bán lệch của etilen clorhidrin bền hơn cấu trạng đối lệch trong bất cứ điều kiện nào. Ở thể rắn chỉ có cấu trạng bán lệch tồn tại. Ở thể lỏng và thể khí có cấu trạng đối lệch xuất hiện với một tỉ lệ nhất định. Năng lượng của cấu trạng bán lệch thấp hơn cấu trạng đối lệch khoảng 0,95 kcal/mol. Tính bền của cấu trạng bán lệch được giải thích do sự tạo nối hidrogen nội

phân tử giữa H của nhóm OH và Cl. Đó là việc mà cấu trạng đối lệch không thể có được. Một cách tổng quát, tất cả etanol 2-trí hoán (-OH, $-NH_2$, -F, -Cl, -Br, -OMe, -NHMe, NMe_2, $-NO_2$) đều được an định trong cấu trạng bán lệch. Nối hidrogen càng bền, cấu trạng bán lệch càng được ưu đãi, mặc dầu có sự xô đẩy lập thể và lưỡng cực giữa nhóm -OH và nhóm trí hoán tại C2.



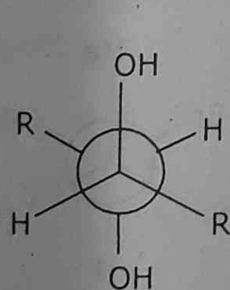


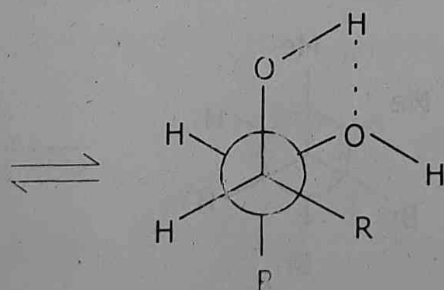
Đối lệch Bán lệch

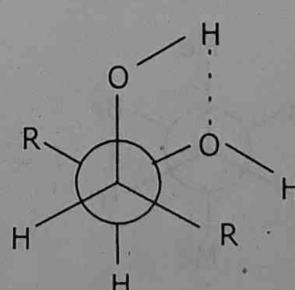
Hình 2.5: Cấu trạng đối lệch và bán lệch của etilen clorhidrin

2.4 ETILEN GLICOL 1,2-NHỊ HOÁN

Với công thức tổng quát R-CHOH-CHOH-R trong đó R = metil, *n*-pentil, isopropil, *t*-butil, cấu trạng của các 1,2-dialkiletilen glicol *eritro* (*meso*) và *treo* (±) được khảo sát bởi phổ hồng ngoại.







Đối lệch Bán lệch Bán lệch

Đồng phân *eritro* Đồng phân *treo*

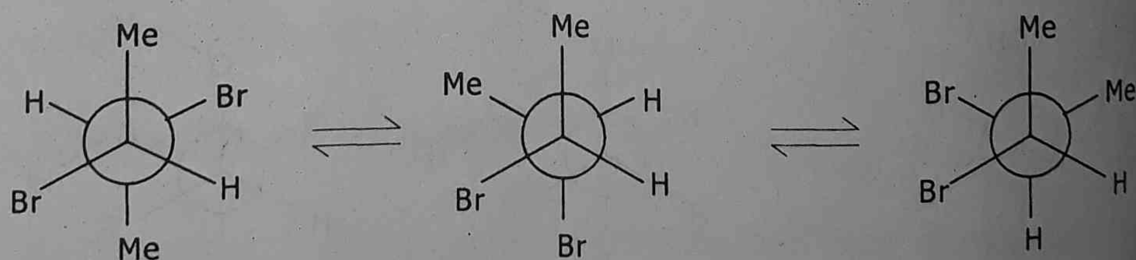
Hình 2.6: Cấu trạng etilen glicol 1,2-nhị hoán

Với đồng phân *treo*, hai nhóm hidroxil phải ở vị trí bán lệch mới tạo được nối hidrogen nội phân tử. Như vậy cấu trạng ưu đãi của đồng phân *treo* là cấu trạng trong đó hai nhóm alkil ở vị trí đối lệch.

Còn đồng phân *eritro*, có thể tồn tại dưới hai cấu trạng. Cấu trạng tạo được nối hidrogen nội phân tử có hai nhóm alkil ở vị trí bán lệch. Do đó nếu nhóm alkil có độ lớn bình thường như metil, *n*-pentil, cấu trạng có nối hidrogen sẽ được ưu đãi. Tuy nhiên nếu nhóm alkil càng kềnh càng như isopropil hoặc *t*-butil, cấu trạng đối lệch càng được ưu đãi.

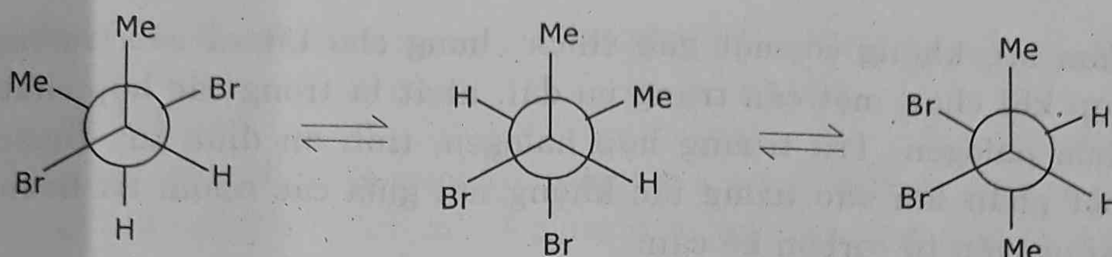
2.5 2,3-DIBROMOBUTAN

Hợp chất này cũng có hai đồng phân cấu hình là *eritro* và *treo*. Nhiễu xạ điện tử cho biết đồng phân *eritro* tồn tại ở cấu trạng đối lệch trong đó hai nhóm metil và nguyên tử brom đều đối lệch với nhau, còn đồng phân *treo* thì tồn tại dưới cấu trạng hai nguyên tử brom đối nhau (hai nhóm metil bán lệch). Như vậy lực xô đẩy lập thể và lưỡng cực của hai nguyên tử brom quyết định cấu trạng ưu đãi.



Cấu trạng ưu đãi

Hình 2.7: Đồng phân *eritro*-2,3-dibromobutan



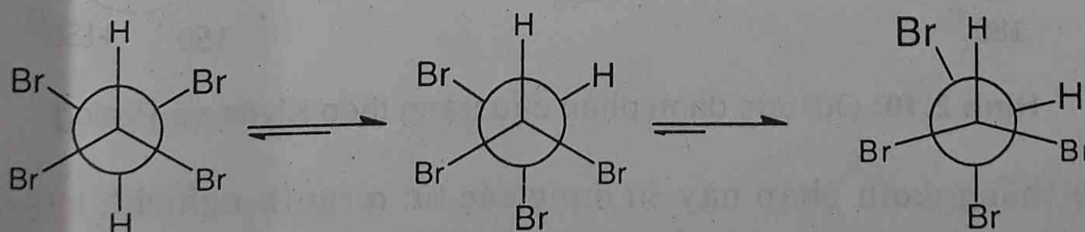
Cấu trạng ưu đãi

Hình 2.8: Đồng phân *treo*-2,3-dibromobutan

Các cấu trạng khác trong đồng phân *eritro* hay *treo* cũng có thể hiện hữu thí dụ ở thể lỏng tinh khiết cấu trạng bán lệch của đồng phân *eritro* chiếm 30%, còn trong dung dịch disulfur carbon giảm còn 20%; còn với đồng phân *treo* cấu trạng với hai hidrogen đối lệch chiếm 20%.

2.6 1,1,2,2-TETRABROMOETAN

Thông thường cấu trạng bán lệch kém bền hơn cấu trạng đối lệch, nhưng trong trường hợp 1,1,2,2-tetrabromoetan ở thể lỏng, cấu trạng bán lệch chiếm ưu thế và bền hơn cấu trạng đối lệch ước chừng 0,8 kcal/mol. Sự kiện này chỉ được giải thích khi chấp nhận rằng có sự xô đẩy lưỡng cực và lập thể giữa hai nguyên tử brom gắn trên cùng một carbon đưa đến sự mở rộng góc nối Br-C-Br. Kết quả cuối cùng là cấu trạng bán lệch được ưu đãi để giải tỏa các tương tác không nối.



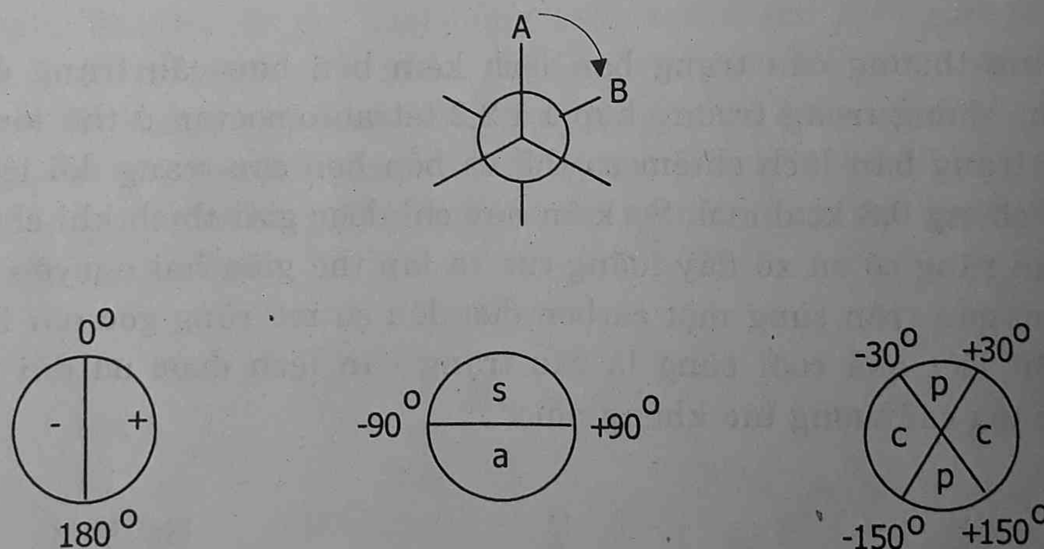
Cấu trạng ưu đãi

Hình 2.9: Cấu trạng đối lệch và bán lệch của 1,1,2,2-tetrabromoetan

Tóm lại, không có một giải thích chung cho tất cả các trường hợp khi chọn một cấu trạng ưu đãi, nhất là trong các hợp chất chứa halogen. Trừ trường hợp halogen, tính an định tùy thuộc một phần lớn vào tương tác không nối giữa các nhóm trí hoán tại nguyên tử carbon kế cận.

3 DANH PHÁP CẤU TRẠNG

Để xác định chính xác các cấu trạng trong trường hợp hợp chất chi phương, Klyne và Prelog đề nghị một hệ thống danh pháp có thể áp dụng cho trường hợp các góc quay *ước chừng* quanh nối đơn. Danh pháp này nhằm xác định vị trí tương đối của hai nhóm A và B gắn trên hai carbon kề nhau. Góc quay mang dấu **+**, khi so với nhóm A, nhóm B quay theo chiều kim đồng hồ và dấu - khi quay theo chiều ngược lại.



Hình 2.10: Qui ước danh pháp cấu trạng theo Klyne và Prelog

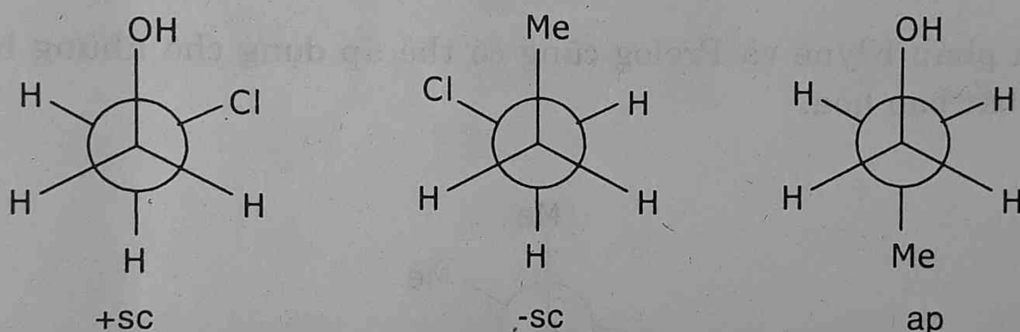
Hệ thống danh pháp này sử dụng các từ: ***a*** (anti: nghịch); ***s*** (syn: thuận) ; ***p*** (periplanar: gần phẳng) ; ***c*** (clinal: nghiêng). Tùy theo góc quay và chiều quay, các từ nói trên được ghép lại thành từng cặp: ***sp*** , ***sc*** , ***ac*** , ***ap***, kèm theo dấu + và dấu - đặt phía trước. Như vậy, *sp* đồng nghĩa với *che khuất toàn phần*; *sc* đồng nghĩa

với *bán lệch*; *ac* đồng nghĩa với *che khuất một phần*; và *ap* với *đối lệch*.

Theo qui ước, nhóm A *qui chiếu* được mang bởi carbon phía trước trong hình chiếu Newman và nằm ở vị trí trên cao. Sau đó xác định vị trí tương đối của B so với A.

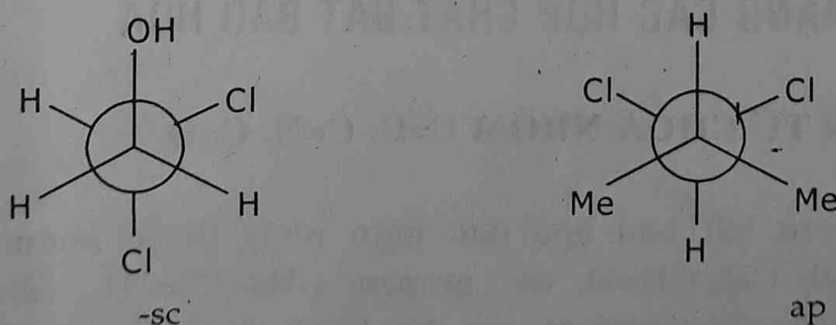
Hai phối tử qui chiếu xác định góc quay, A và B, gắn trên hai carbon, được chọn theo ba qui tắc sau đây:

- Nếu ba phối tử gắn tại mỗi nguyên tử carbon *khác nhau*, phối tử qui chiếu là phối tử có độ ưu tiên cao nhất theo *qui tắc tiếp vị* của Cahn, Ingold và Prelog.



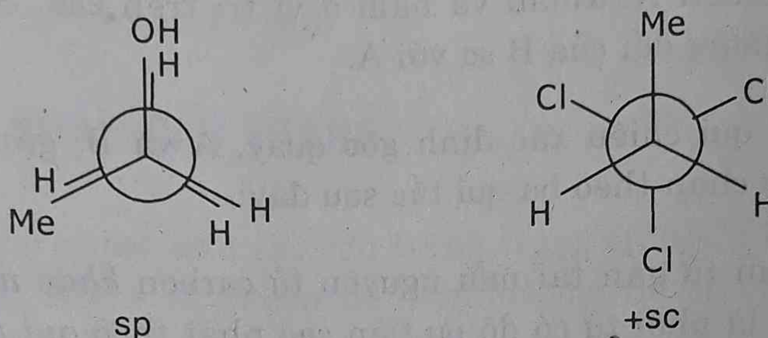
Hình 2.11: Qui tắc thứ nhất về phối tử qui chiếu

- Nếu hai trong ba phối tử *giống nhau*, phối tử còn lại sẽ được chọn (dù không phù hợp với qui tắc nối tiếp).



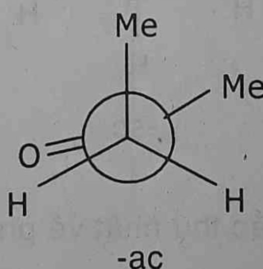
Hình 2.12: Qui tắc thứ hai về phối tử qui chiếu

- Nếu cả ba nguyên tử hoặc nhóm *y hệt nhau*, nguyên tử hoặc nhóm được chọn phải có góc quay nhỏ nhất và dấu + ưu tiên hơn dấu -.



Hình 2.13: Qui tắc thứ ba về phối tử qui chiếu

Danh pháp Klyne và Prelog cũng có thể áp dụng cho những hợp chất bất bão hòa.

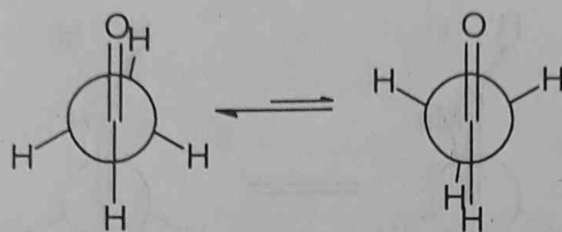


Hình 2.14: Danh pháp cấu trạng hợp chất bất bão hòa

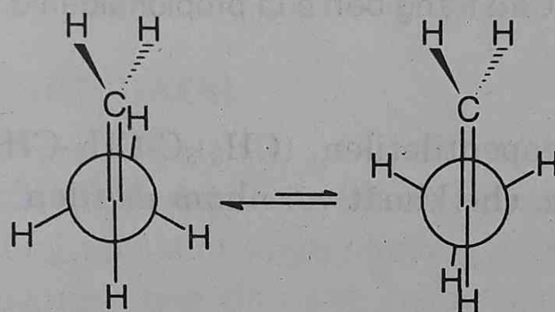
4 CẤU TRẠNG CÁC HỢP CHẤT BẤT BÃO HÒA

4.1 PHÂN TỬ CHỨA NHÓM C=C, C=N, C=O

Hai phân tử bất bão hòa đơn giản nhất thuộc nhóm này là acetaldehid, CH_3-CH=O, và propen, CH_3-CH=CH_2, cả hai đều tồn tại dưới cấu trạng có nối đôi C=O và C=C che khuất với nguyên tử hidrogen.



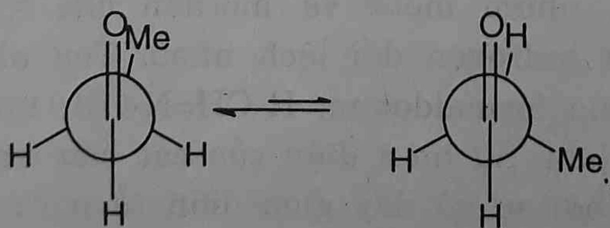
Acetaldehid



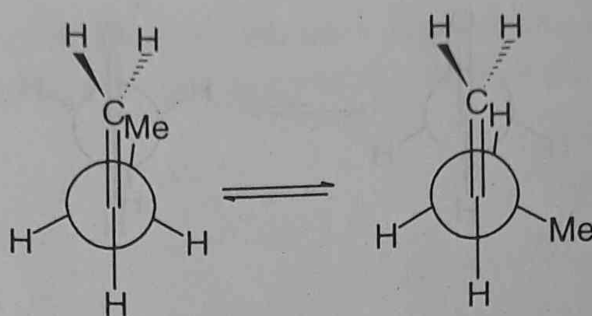
Propen

Hình 2.15: Cấu trạng bền của acetaldehid và propen.

Thêm nữa trong propionaldehid, CH_3-CH_2-CH=O nối đôi carbon oxigen cũng che khuất nhóm metil thay vì hidrogen. Còn trong 1-buten cấu trạng với nhóm metil bị che khuất bởi nhóm metilen tương đương như cấu trạng có hidrogen che khuất với nhóm metilen.



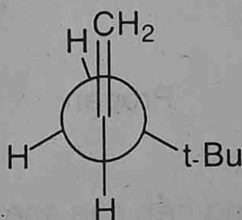
Propionaldehid



1-Buten

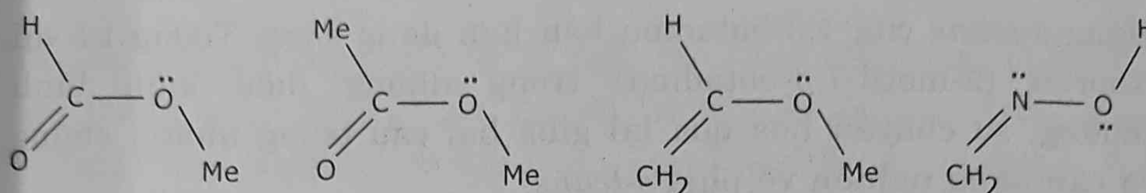
Hình 2.16: Cấu trạng bền của propionaldehid và 1-buten

Tuy nhiên với neopentiletilen, $(CH_3)_3C\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$, cấu trạng ưu đãi có hidrogen che khuất với nhóm metilen.



Hình 2.17: Cấu trạng bền của neopentiletilen

Nhóm metil và nối đôi C=O che khuất nhau trong cấu trạng ưu đãi của format metil, H-COOMe. Tương tự với acetat metil, CH_3-COOMe, nhóm metil và nhóm carbonil che khuất nhau, do đó hai nhóm metil đối nhau. Còn trong metil vinil eter, Me-O-CH=CH_2, nhóm metil và metilen che khuất nhau nên nhóm metil và hidrogen đối lệch nhau. Tuy nhiên, trong cấu trạng ưu đãi của formaldoxim, H-CH=N-OH, nhóm metilen và hidrogen đối nhau. Sự hiện diện của các cấu trạng nói trên có thể giải thích bởi sự xô đẩy giữa điện tử p và π trong format metil, acetat metil và metil vinil eter, hoặc giữa điện tử p và p trong formaldoxim.



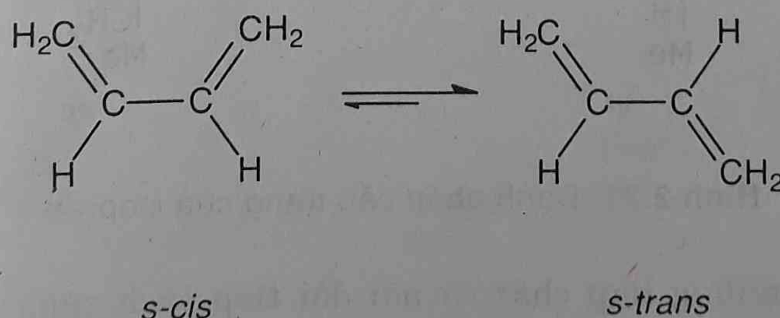
Format metil Acetat metil Metil vinil eter Formaldoxim

Hình 1.18: Cấu trạng bền của format metil, acetat metil, metil vinil eter, formaldoxim

4.2 PHÂN TỬ TIẾP CÁCH

Trong điều kiện bình thường, các nối đôi của dien tiếp cách có thể nằm trong cùng một mặt phẳng hoặc gần phẳng do hiệu ứng lập thể. Các dien này bền do năng lượng cộng hưởng cao hơn năng lượng cùng phẳng.

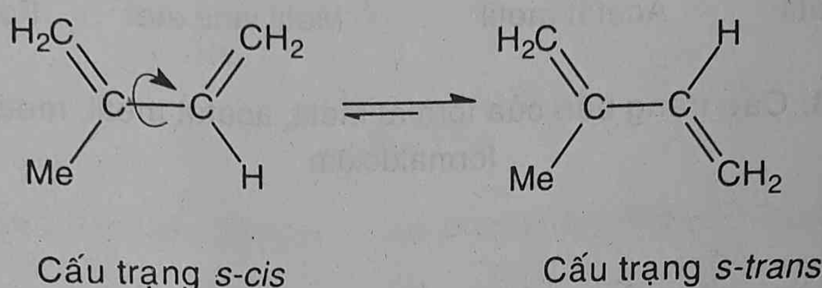
Những dien tiếp cách có thể có nhiều đồng phân cấu trạng do sự quay quanh nối đơn (*pseudo*-σ). Tùy theo vị trí tương đối của hai nối đôi so với nối đơn ở giữa, mà ta có hai đồng phân cấu trạng *s-cis* (hai nối đôi nằm cùng một bên nối đơn) và *s-trans* (hai nối đôi nằm ở hai bên nối đơn) (s viết tắt của single, đơn). Rào năng lượng giữa hai cấu trạng từ 2 đến 8 kcal/mol. Do đó 1,3-butadien có thể nằm ở dạng *s-cis* dễ dàng trong phản ứng Diels-Alder.



s-cis *s-trans*

Hình 2.19: Cân bằng *s-cis* và *s-trans*.

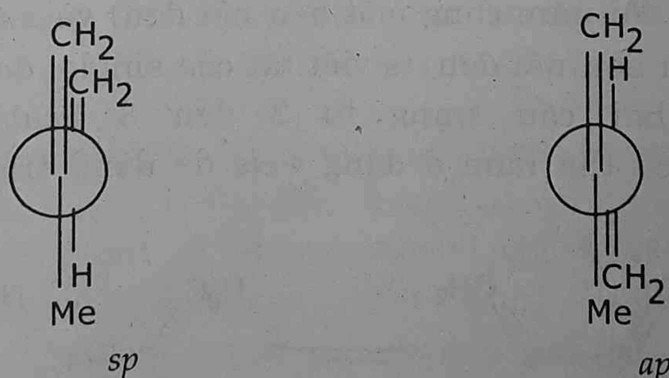
Dạng *s-trans* của 1,3-butadien bền hơn dạng *s-cis*. Tương tự với isopren (2-metil-1,3-butadien) trong những điều kiện bình thường, sự chuyển hóa qua lại giữa hai cấu trạng nhanh chóng và cân bằng nghiên về phía *s-trans*.



Hình 2.20: Cân bằng cấu trạng trong isopren

Cấu trạng *s-trans* thường ưu đãi hơn đối với cấu trạng *s-cis*. Sự khác biệt năng lượng giữa hai cấu trạng nói trên vào khoảng 3 kcal/mol.

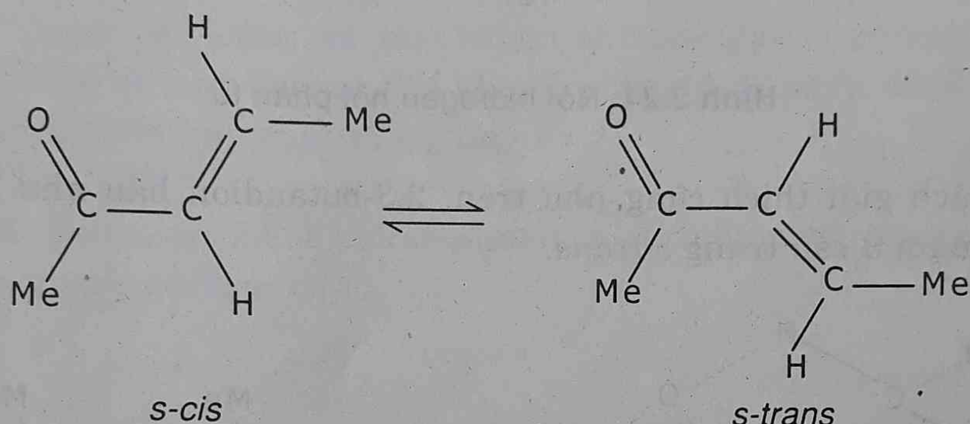
Trong danh pháp của Klyne và Prelog, cấu trạng *s-trans* được gọi là *ap* và *s-cis* là *sp*.



Hình 2.21: Danh pháp cấu trạng của isopren

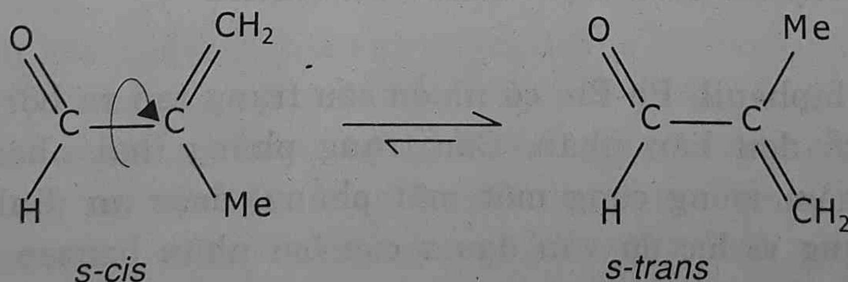
Cấu trạng những hợp chất có nối đôi tiếp cách cũng được thấy trong: aldehid, ceton α-bất bão hòa; α-diceton; imin α-bất bão hòa.

Thí dụ, *trans*-3-penten-2-on là một hỗn hợp cân bằng chứa hai cấu trạng *s-cis* và *s-trans* với số lượng bằng nhau. Rào năng lượng cho sự quay quanh nối đơn ở đây có trị số ước chừng 4,9 kcal/mol.



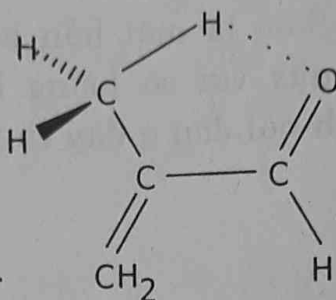
Hình 2.22: Cấu trạng của *trans*-3-penten-2-on

Trường hợp metilacrolein, cấu trạng *s-trans* bền hơn *s-cis*, năng lượng cần thiết để đi từ cấu trạng này sang cấu trạng kia là 5 kcal/mol.



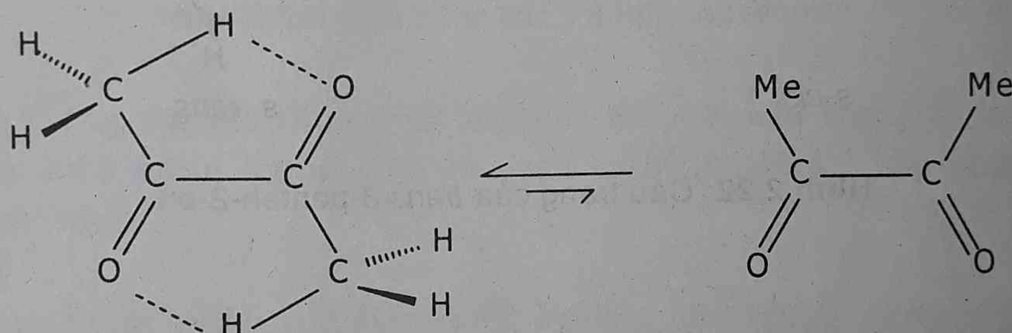
Hình 2.23: Cấu trạng của metilacrolein

Cấu trạng *s-trans* ưu đãi hơn vì có nối hidrogen nội phân tử yếu, được thiết lập giữa hidrogen của metil và oxigen của carbonil.



Hình 2.24: Nối hidrogen nội phân tử

Với cách giải thích cũng như trên, 2,3-butandion hầu như hoàn toàn nằm ở cấu trạng *s-trans*.



Hình 2.25: Cấu trạng ưu đãi của 2,3-butandion.

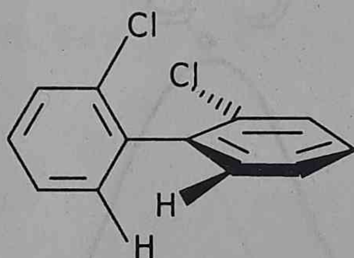
5 CẤU TRẠNG CÁC HỢP CHẤT BIPHENIL

Phân tử biphenil, Ph-Ph, có nhiều cấu trạng tạo ra bởi sự quay quanh nối đơn liên nhân. Cấu trạng phẳng (hai nhân hương phương nằm trong cùng một mặt phẳng) được an định bởi sự cộng hưởng vì lúc đó vân đạo π của hai nhân benzen che phủ nhau rất tốt, nhưng bất lợi vì có tương tác lập thể xảy ra giữa các nguyên tử hidrogen *orto*. Tương tác này gần như mất đi khi hai nhân hương phương thẳng góc nhau, nhưng lúc đó thì sự cộng hưởng liên nhân hoàn toàn triệt tiêu. Khi phân tử biphenil ở thể khí, cấu trạng ưu đãi có hai nhân benzen *xoắn* nhau một góc 40°, với cấu trạng này sự cộng hưởng liên nhân vẫn còn.

Như vậy, biphenil quay dễ dàng quanh trục liên nhân, qua hai cực đại năng lượng ứng với hai cấu trạng đồng diện và thẳng góc nhau.

Với những biphenil có mang nhóm trí hoán tại các vị trí *orto* vấn đề quay quanh nối đơn σ trở nên phức tạp hơn. Tùy theo kích thước, số lượng và loại nhóm thế gắn tại vị trí *orto* trên mỗi nhân sẽ ảnh hưởng đến thành phần bách phân đồng phân cấu trạng của hợp chất tương ứng.

Thí dụ hợp chất 2,2'-diclorobiphenil có rất nhiều cấu trạng do sự xoay quanh nối đơn C_1-$C_{1'}$.



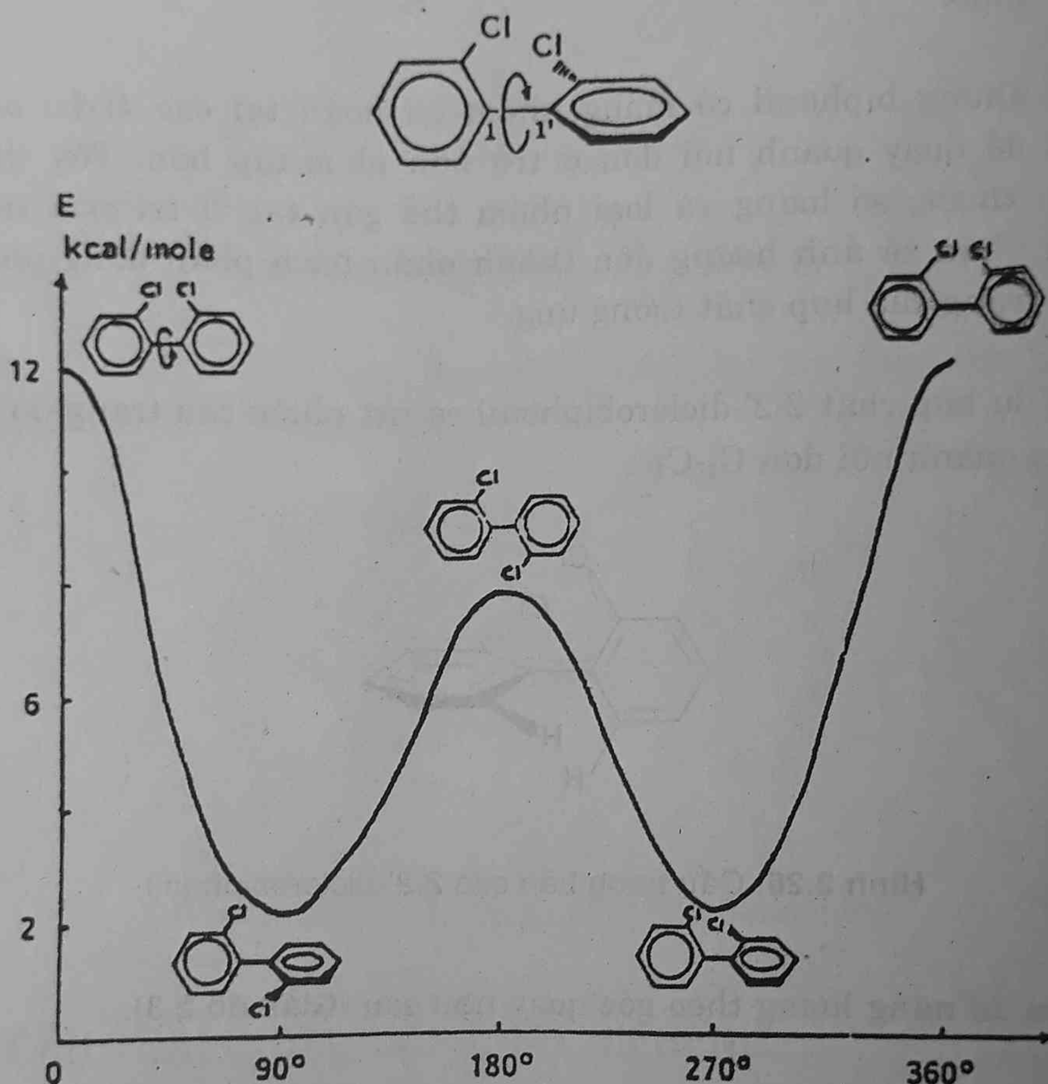
Hình 2.26: Cấu trạng bền của 2,2'-diclorobiphenil

Giản đồ năng lượng theo góc quay như sau (**Giản đồ 2.3**).

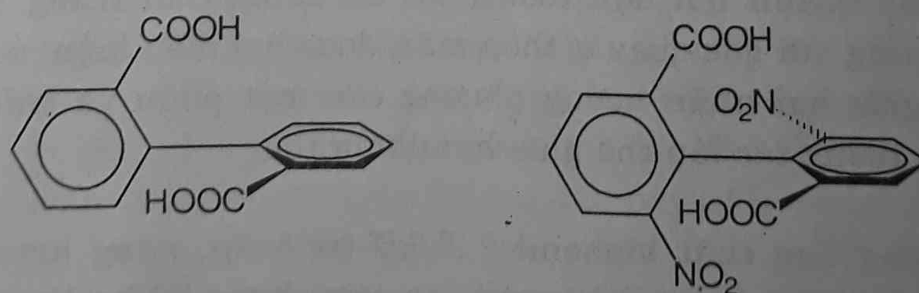
Tương tự với acid 2,2'-diphenic, năng lượng tối thiểu ứng với góc quay 60°. Như vậy, với những hợp chất biphenil 2,2'-trí hoán việc xoay quanh nối đơn tương đối dễ dàng. Cấu trạng ưu đãi thường ứng với góc quay α thỏa mãn được hai điều kiện: sự cộng hưởng giữa hai nhân hương phương còn một phần và tránh tối đa được tương tác lập thể giữa hai nhóm thế.

Với những hợp chất biphenil 2,2',6,6'-trí hoán, năng lượng ứng với cấu trạng phẳng trở nên rất cao, ước chừng 20 kcal/mol hoặc cao hơn nũa, cản trở hoàn toàn sự quay quanh trục liên nhân, đưa đến đồng phân quang học các hợp chất biphenil (đồng phân

phi hướng). Thí dụ trường hợp các đồng phân lập thể của acid 6,6'-dinitro-2,2'-diphenic (**Hình 2.27**).



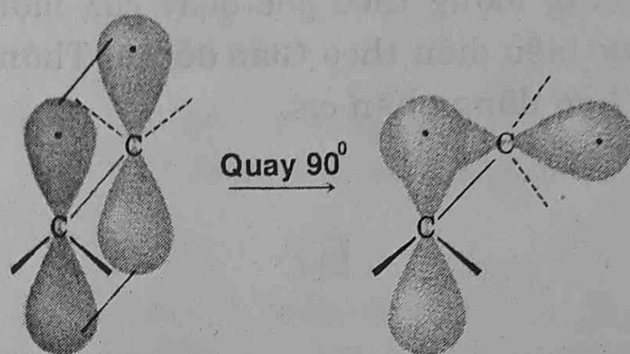
Giản đồ 2.3: Giản đồ năng lượng quay của 2,2'-diclorobiphenil



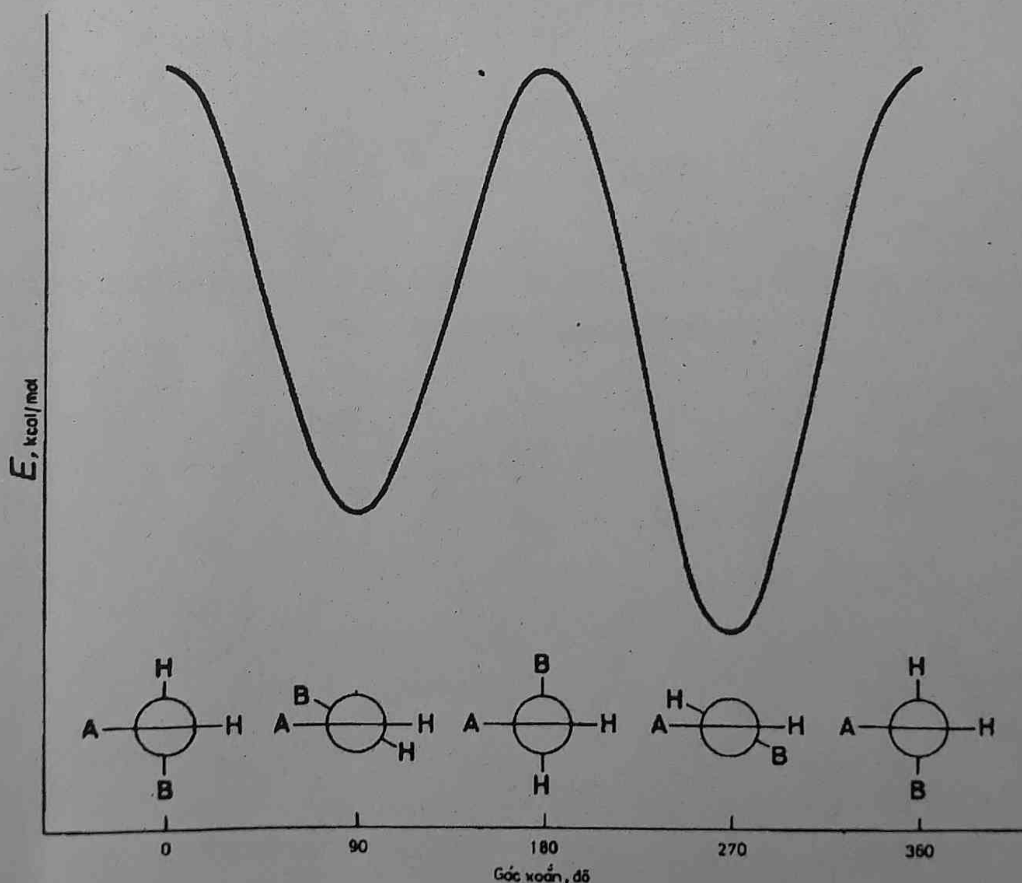
Hình 2.27: Đồng phân lập thể của acid 2,2'-diphenic và acid 6,6'-dinitro-2,2'-diphenic

6 SỰ QUAY QUANH NỐI ĐÔI CARBON-CARBON

Phân tử etilen có hai nguyên tử carbon và bốn nguyên tử hidrogen cùng phẳng. Rào năng lượng của sự quay quanh nối đôi khá cao (40 kcal/mol).



Hình 2.28: Sự quay quanh nối đôi C=C



Giản đồ 2.4: Giản đồ năng lượng quay của alcen CAH=CBH

Tính bền của nối đôi C=C được giải thích bởi sự thiết lập vân đạo π. Nếu mặt phẳng của nối đôi quay 90^o quanh nối σ C-C vân đạo phân tử π sẽ bị phá hủy vì hai vân đạo p lúc này không còn che phủ bên với nhau được nữa.

Sự biến thiên năng lượng theo góc quay của một phân tử kiểu A-CH=CH-B được biểu diễn theo **Giản đồ 2.4**. Thông thường đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis*.

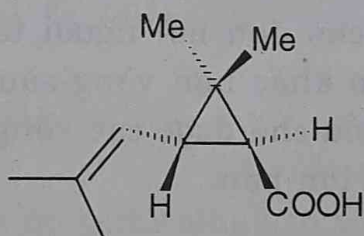


CHƯƠNG BA

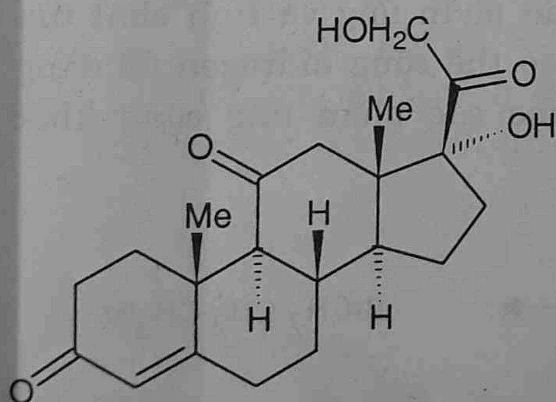
CẤU TRẠNG HỢP CHẤT CHI HOÀN

Hợp chất chi hoàn bao gồm những hợp chất có một hay nhiều vòng bão hòa hay bất bão hòa nhưng không phải là hương phương.

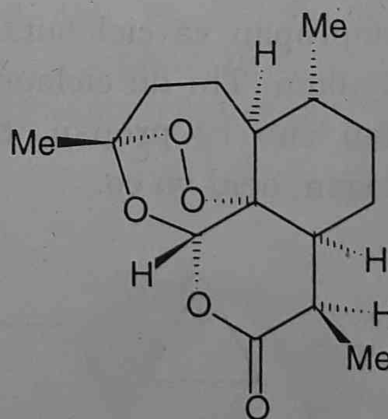
Các hợp chất chi hoàn rất đáng được chú ý vì chúng tạo nên sườn cơ bản của hầu hết các hợp chất tự nhiên như: terpen, steroid, alkaloid ...



Acid crisantemic (ester của acid này có hoạt tính diệt côn trùng, có trong hoa *Chrysantemum*)



Cortison



Artemisinin

Hình 3.1: Một số thí dụ về hợp chất chi hoàn tự nhiên

Trong thiên nhiên, đa số hợp chất chi hoàn có chứa sáu nguyên tử. Các vòng chứa nhiều hoặc ít nguyên tử hơn tương đối hiếm. Trên lý thuyết, các hidrocarbon chi hoàn có thể có từ vòng nhỏ nhất đến vòng rất lớn, theo lý thuyết có thể lớn vô hạn.

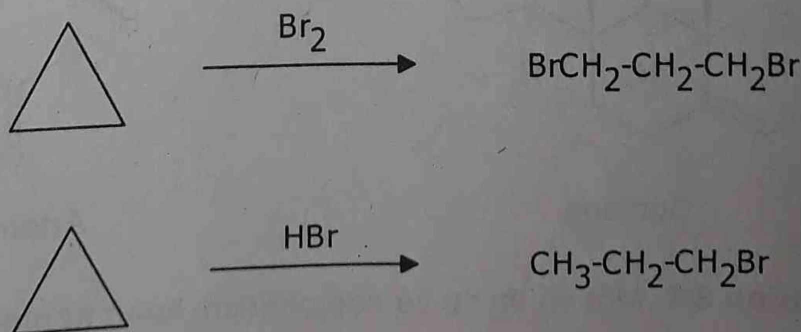
Hóa học lập thể các hợp chất chi hoàn nhằm xác định và giải thích sự hiện hữu các *cấu trạng ưu đãi* của chúng, từ đó biết được các loại cơ chế phản ứng nào có thể xảy ra trên các hệ thống vòng này và cơ cấu thực sự của chúng trong những điều kiện qui định.

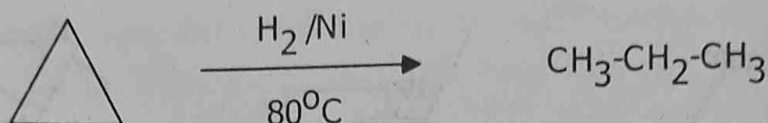
1 ĐỘ BỀN CỦA HỢP CHẤT CHI HOÀN

Đầu tiên, các hợp chất chi hoàn biết được đều là chuyển hóa chất của ciclohexan, cho đến nổi người ta nghĩ rằng không thể có hệ thống vòng nào khác hơn vòng sáu nguyên tử. Tuy nhiên sau đó người ta đã điều chế được các vòng nhỏ hơn và sau đó là những hệ thống vòng lớn hơn.

1.1 ĐỘ PHẢN ỨNG CỦA CICLOPROPAN VÀ CICLOBUTAN

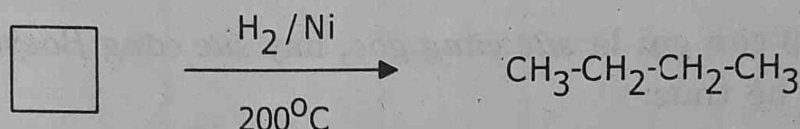
Ciclopropan và ciclobutan có độ phản ứng và tính chất tựa như các alken. Thí dụ ciclopropan có thể cộng hidrogen dễ dàng như etilen cho ra propan, hoặc cho các phản ứng cộng khác với halogen, acid vô cơ.





Hình 3.2: Độ phản ứng của ciclopropan

Ciclobutan có hoạt tính hơi kém hơn ciclopropan, cho được phản ứng cộng với hidrogen nhưng phải ở nhiệt độ cao hơn, hoặc chỉ cho phản ứng cộng với acid iodhidric nhưng không cho phản ứng cộng với các hidracid khác.

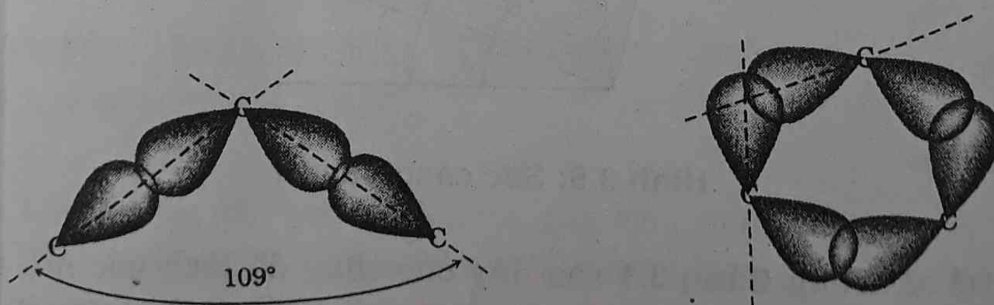


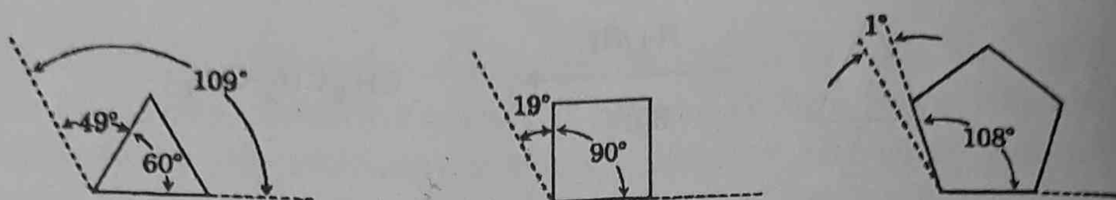
Hình 3.3: Độ phản ứng của ciclobutan

1.2 THUYẾT CĂNG BAEYER

Von Baeyer giải thích độ phản ứng cao và sự mở vòng dễ dàng của ciclopropan và ciclobutan bằng *sức căng lập thể*.

Baeyer cho rằng trong ciclopropan và ciclobutan góc tứ diện (109°28') bị ép lại thành các góc nhỏ hơn (60° và 90°), do đó các phân tử này rất căng, không bền so với các phân tử có góc nối tứ diện. Cho nên các phản ứng mở vòng tạo ra những hợp chất dây hở không căng xảy ra rất dễ dàng.





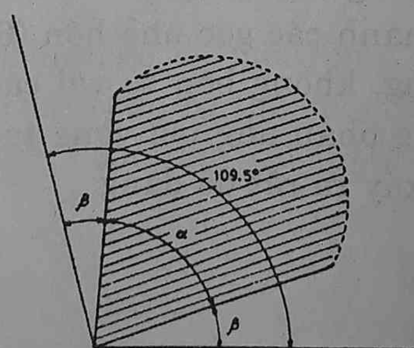
Hình 3.4: Sức căng góc trong ciclopropan, ciclobutan và ciclopentan

Để giải thích, Baeyer cho rằng ciclan (cicloalkan) là những đa giác đều và phẳng và từ đó suy ra *độ lệch* góc trong của ciclan đối với góc tứ diện bình thường.

Độ lệch β còn gọi là *sức căng góc*, hay *sức căng Baeyer*, được xác định bởi hệ thức:

$$\beta = \frac{1}{2}(109^\circ 28' - \alpha)$$

với α là góc trong của ciclan. Hệ số $\frac{1}{2}$ đưa vào để giải thích sự phân phối sức căng đồng đều lên trên hai nối. Độ lệch trong các vòng nhỏ có trị số dương, từ ciclohexan trở lên có độ lệch âm, vì góc trong của những đa giác đều và phẳng đều lớn hơn góc tứ diện.



Hình 3.5: Sức căng Baeyer

Các trị số trong **Bảng 3.1** sau đây cho thấy độ lệch góc nối trong ciclopropan (24°44') lớn hơn độ lệch trong ciclobutan (9°44'), như

vậy ciclopropan căng hơn ciclobutan, ít bền hơn và cho phản ứng mở vòng dễ dàng hơn, điều này phù hợp với các phản ứng của ciclopropan.

Theo cách tính này ciclopentan có độ lệch không đáng kể (0°44'). Do đó theo Baeyer, ciclopentan là ciclan bền nhất (*điểm này không đúng*).

Bảng 3.1: Sức căng Baeyer trong ciclan (n là số carbon trong vòng)

n	α	β	n	α	β
2	0	+54°64'	10	144	-17°36'
3	60	+24°44'	11	147,3	-19°01'
4	90	+9°44'	12	150	-20°36'
5	108	+0°44'	13	152	-21°36'
6	120	-5°16'	14	154,3	-22°51'
7	128,6	-9°66	15	156	-23°36'
8	135	-12°86'	16	157,5	-24°11'
9	140	-15°36'	17	159	-24°86'

Cũng theo lý tuận trên, ciclohexan có độ lệch (-5°16') lớn hơn ciclopentan, gây ra một sức căng yếu trong hợp chất (*điểm này cũng không đúng*). Từ ciclohexan trở đi độ lệch tăng dần và ciclan có 17 carbon có sức căng tương tự như ciclopropan (*điểm này cũng không đúng*).

1.3 THIÊU NHIỆT VÀ TÍNH BỀN TƯƠNG ĐỐI CỦA CICLAN (CICLOALKAN)

Tính bền tương đối của ciclan có thể ước lượng dựa trên thiêu nhiệt (H, kcal/mol). Thiêu nhiệt là nhiệt lượng tỏa ra khi đốt cháy hoàn toàn một ciclan với oxigen. Hợp chất càng có nhiều

sức căng thì năng lượng tỏa ra khi đốt cháy càng nhiều. Bởi vì thiêu nhiệt của một hidrocarbon tùy thuộc vào công thức phân tử của nó nên để có thể so sánh thiêu nhiệt giữa các ciclan với nhau, thiêu nhiệt phải được tính trên mỗi nhóm metilen, H/n, (n là số nguyên tử carbon trong ciclan). H/n có trị số thực nghiệm cao nhất với ciclopropan giảm dần đến cực tiểu với ciclohexan rồi tăng lên đến một cực đại với ciclononan và sau cùng giảm đến ciclotetradecan. Ở các cực tiểu, thiêu nhiệt này gần như tương đương với H/n của *n*-alkan (157,44 kcal/mol).

Thiêu nhiệt tính cho mỗi nhóm metilen trong ciclopropan và ciclobutan cao hơn thiêu nhiệt của *n*-alkan tương ứng, H/n - 157,44, theo thứ tự lần lượt là 9,17 và 6,58 kcal/mol, điều này có nghĩa là ciclopropan và ciclobutan kém bền hơn hợp chất có dây hở. Kết quả này *phù hợp* với sức căng Baeyer.

Ciclohexan có trị số thiêu nhiệt H/n nhỏ nhất và gần tương đương với thiêu nhiệt H/n của alkan. Thiêu nhiệt H/n của các vòng từ 7C đến 11C có trị số tương đương với ciclopentan. Còn thiêu nhiệt H/n của các vòng có từ 12C trở lên gần tương đương với thiêu nhiệt của *n*-alkan. Do đó hợp chất bền nhất là ciclohexan. Điều này cho thấy rằng cách giải thích của Baeyer là vòng từ ciclohexan trở lên căng không bền là không phù hợp với thực tế.

Hơn nữa các vòng lớn từ tetradecan trở lên hầu như không căng.

Sức căng của vòng được tính từ thực nghiệm là n(H/n-157,44), qua trị số sức căng thực tế này người ta chia hợp chất chi hoàn ra làm bốn nhóm chánh:

- *Vòng nhỏ* với n= 3 và 4
- *Vòng bình thường* với n= 5, 6 và 7
- *Vòng trung bình* với n= 8, 9, 10 và 11

- *Vòng lớn* với n≥ 12

Bảng 3.2: Thiêu nhiệt và sức căng (kcal/mol) của ciclan (n là số carbon trong vòng).

n	H/n	H/n-157,44	n(H/n-157,44)
3	166,6	9,17	27,5
4	164,0	6,58	26,3
5	158,7	1,24	6,2
6	157,4	0,02	0,1
7	158,3	0,89	6,2
8	158,6	1,21	9,7
9	158,8	1,40	12,6
10	158,6	1,24	12,4
11	158,4	1,02	11,3
12	157,7	0,34	4,1
13	157,8	0,40	5,2
14	157,4	0,14	1,9
15	157,5	0,13	1,9
16	157,5	0,12	2,0

1.4 KHÁI NIỆM VÒNG KHÔNG CĂNG CỦA SACHSE - MOHR

Cách giải thích của Baeyer quá đơn giản vì ngay từ đầu đã đề nghị coi các vòng đều có cơ cấu phẳng. Cho nên sau đó Sachse đề nghị các vòng, trừ ciclopropan, đều *ghềnh* để đáp ứng điều kiện góc tứ diện và tránh đi sức căng không cần thiết. Lúc đầu thuyết này gặp khó khăn vì cho rằng ciclohexan tồn tại dưới hai cấu trạng ghế và tàu, mà lúc đó chưa có phương tiện để chứng minh sự tồn tại của cấu trạng tàu.



Cấu trạng ghế Cấu trạng tàu

Hình 3.6: Cân bằng cấu trạng ghế-tàu của ciclohexan

Sau đó Mohr đã giải thích là hai cấu trạng tàu và ghế biến đổi qua lại rất nhanh chóng nên không thể cô lập được.

1.5 SỨC CĂNG PITZER

Sức căng Pitzer gây ra do *sự che khuất các nhóm trí hoán* trong các vòng nhỏ hay trong cấu trạng không bền của các vòng lớn. Căn nguyên của sức căng Pitzer là sự xô đẩy giữa các nguyên tử không nối ở những vị trí kề nhau.

Trong các vòng nhỏ các nhóm trí hoán bắt buộc phải che khuất nhau.

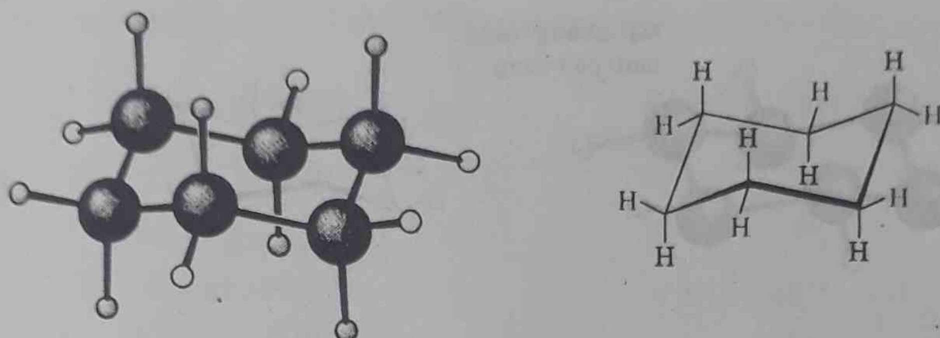
Cấu trạng ưu đãi của ciclan thường là cấu trạng thỏa mãn được hai sức căng Baeyer và Pitzer.

2 CẤU TRẠNG CICLOHEXAN VÀ DẪN XUẤT

2.1 CICLOHEXAN

Nhiễu xạ điện tử cho thấy ciclohexan tồn tại hoàn toàn ở cấu trạng ghế tại nhiệt độ phòng, nhưng rào năng lượng giữa cấu trạng tàu và cấu trạng ghế không cao, khoảng chừng 11 kcal/mol.

2.1.1 Cấu trạng ghế

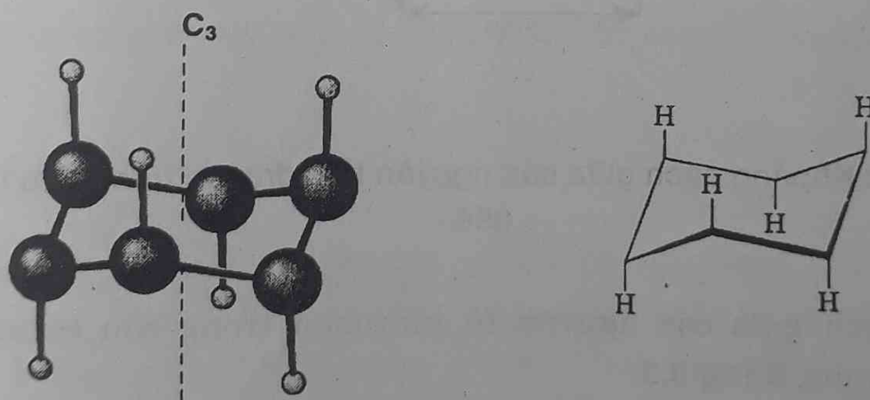


Hình 3.7: Cấu trạng ghế với nối trục và nối xích đạo

Vì các cặp nguyên tử hidrogen gắn trên các carbon của vòng đều lệch đối với nhau và các góc nối đều là 109°28' nên cấu trạng này không có sức căng Pitzer cũng như sức căng Baeyer.

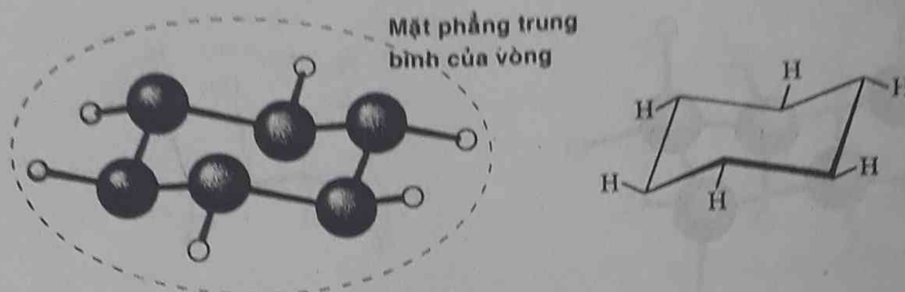
Các nguyên tử hidrogen trong cấu trạng ghế chia làm hai loại:

- Sáu hidrogen gắn trên các nối song song với trục đối xứng bậc ba ($C_n = C_3$) của phân tử được gọi là *nối trục*, ***a*** (**axial**).



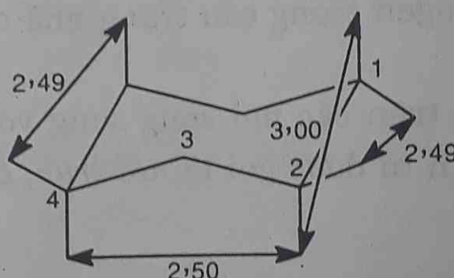
Hình 3.8: Nối trục

- Sáu hidrogen gắn trên các nối gần như song song với mặt phẳng trung bình của vòng gọi là *nối xích đạo*, ***e*** (equatorial).



Hình 3.9: Nối xích đạo

Các nối xích đạo và trục luân phiên nằm trên và dưới mặt phẳng trung bình của vòng. Các nối hướng lên trên mặt phẳng trung bình của vòng có *cấu hình* β, ngược lại có *cấu hình* α.



Hình 3.10: Khoảng cách giữa các nguyên tử hidrogen trong cấu trạng ghế

Khoảng cách giữa các nguyên tử hidrogen trong cấu trạng ghế được ghi trong **Bảng 3.3**.

Do đó mặc dù cách nhau một carbon nhưng khoảng cách hai $H_{1}a$ và $H_{3}a$ lại tương đương với khoảng cách của $H_{1}e$ với $H_{2}e$ và $H_{1}e$ với $H_{2}a$. Vì vậy vấn đề *tương tác không nối* 1,3 *nhị trục* rất quan trọng trong cấu trạng ghế, tương đương với *tương tác không nối* 1,2 (xích đạo-xích đạo và xích đạo-trục).

Bảng 3.3: Khoảng cách giữa hai nguyên tử hidrogen trong cấu trạng ghế.

Loại hidrogen	Khoảng cách (pm)
H_1e với H_2e	249
H_1e với H_2a	249
H_1a với H_2a	300
H_1a với H_3a	250

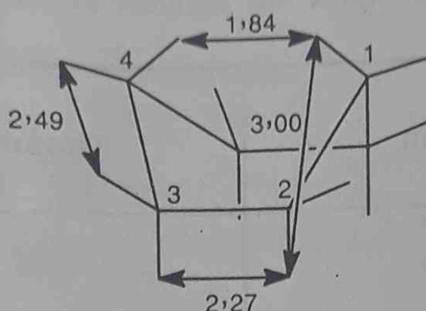
Cấu trạng ghế của ciclohexan có thể được biểu diễn bằng công thức chiếu Newman.



Hình 3.11: Công thức chiếu Newman của cấu trạng ghế

2.1.2 Cấu trạng tàu

Cấu trạng tàu của ciclohexan không có sức căng Baeyer, nhưng lại có sức căng Pitzer vì bốn cặp nguyên tử hidrogen hai bên hông tàu (C_2, C_3, C_5, C_6) che khuất nhau. Mặt khác, có sự xuất hiện thêm tương tác van der Waals giữa hai nguyên tử hidrogen β tại hai carbon C_1 và C_4, vì hai nguyên tử này chỉ cách nhau có 184 pm (so với khoảng cách 240 pm giữa hai hidrogen không nối). Các nối trong cấu trạng tàu ngoài những nối *trục tàu* a_b (axial boat) và *xích đạo tàu* e_b (equatorial boat), còn có thêm các nối *cột cờ* ***fp*** (flagpole) và *cột buồm* ***bs*** (bowsprit).



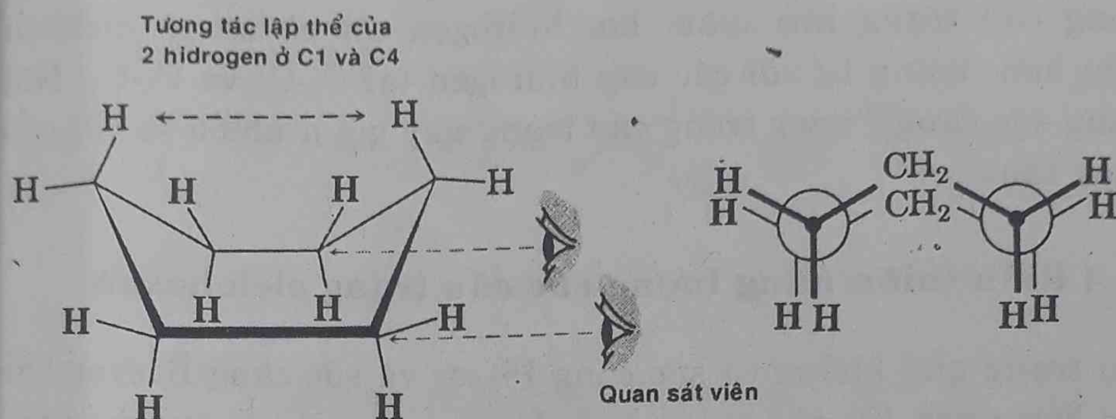
Hình 3.12: Khoảng cách giữa các nguyên tử hidrogen trong cấu trạng tàu

Khoảng cách giữa hai hidrogen trong cấu trạng tàu được ghi trong **Bảng 3.4**.

Bảng 3.4: Khoảng cách giữa các hidrogen trong cấu trạng tàu.

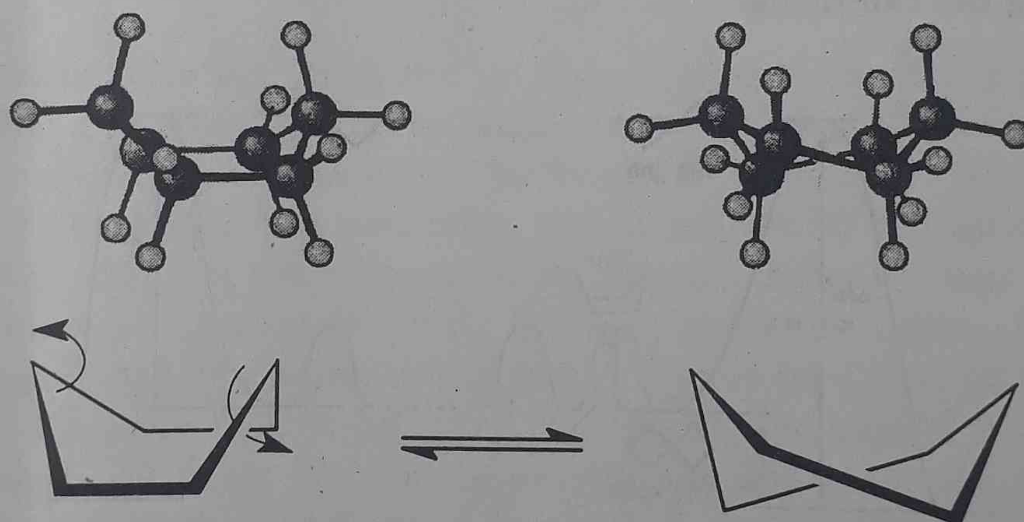
Loại hidrogen	Khoảng cách (pm)
H_1fp với H_4fp	184
H_1fp với H_2eb	249
H_1fp với H_2ab	300
H_1bs với H_2eb	249
H_1bs với H_2ab	249
H_2ab với H_3ab	227
H_2eb với H_3eb	227
H_2eb với H_3ab	300

Dễ dàng nhận thấy các cặp hidrogen che khuất nhau từng đôi một qua công thức chiếu Newman của cấu trạng tàu. Do đó cấu trạng tàu ít bền hơn cấu trạng ghế, năng lượng của hai cấu trạng cách nhau 6,9 kcal/mol.



Hình 3.13: Công thức chiếu Newman của cấu trạng tàu

2.1.3 Cấu trạng tàu xoắn



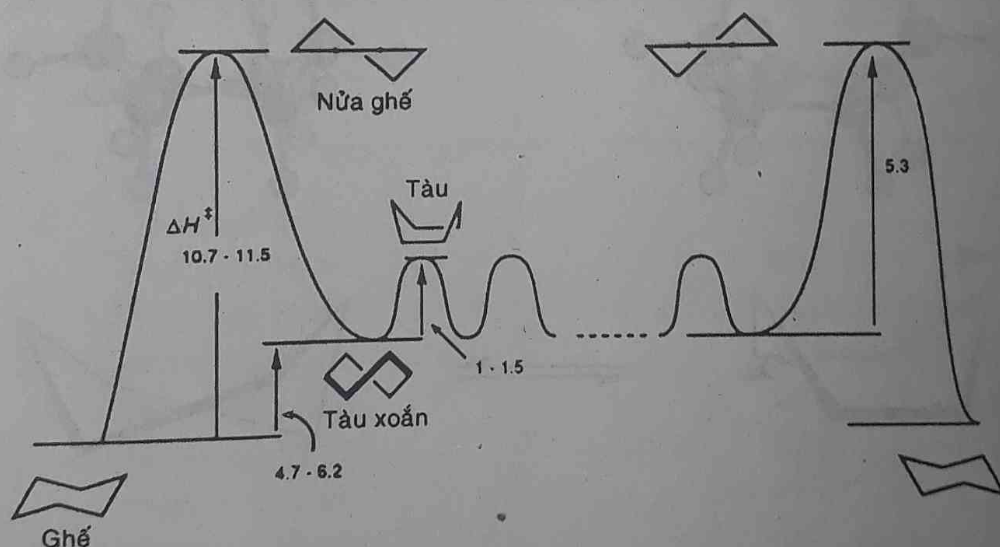
Hình 3.14: Cân bằng cấu trạng tàu và tàu xoắn

Cấu trạng ghế là cấu trạng cứng không thể vặn tréo được. Cấu trạng tàu là cấu trạng mềm dẻo hơn có thể vặn tréo dễ dàng thành nhiều cấu trạng khác nhau. Trong đó cấu trạng ưu đãi nhất được gọi là *cấu trạng tàu xoắn* kém bền hơn cấu trạng ghế chừng 5,6 kcal/mol.

Trong cấu trạng tàu xoắn, hai hidrogen cột cờ sẽ xê dịch xa nhau hơn, tương tự với các cặp hidrogen tại C_2-C_3 và C_5-C_6. Nói chung sức căng Pitzer trong cấu trạng này giảm nhiều so với cấu trạng tàu.

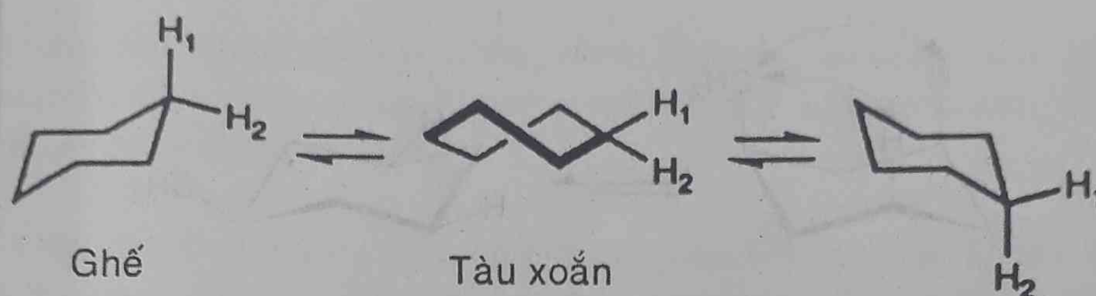
2.1.4 Biến thiên năng lượng các cấu trạng ciclohexan

Cấu trạng ghế không có sức căng Pitzer và sức căng Baeyer cho nên bền nhất. Từ cấu trạng ghế chuyển sang cấu trạng tàu phải đi ngang một cấu trạng rất kém bền là cấu trạng *nửa ghế* có mức năng lượng cao hơn cấu trạng ghế chừng 11 kcal/mol. Còn cấu trạng tàu xoắn thì bền hơn cấu trạng tàu độ 1,6 kcal/mol. Sự biến thiên về mặt năng lượng của những cấu trạng này được mô tả trong một giản đồ năng lượng theo sự vặn tréo các nối C-C trong các cấu trạng.



Giản đồ 3.1: Giản đồ năng lượng nghịch chuyển cấu trạng của ciclohexan (kcal/mol)

Kết quả là ciclohexan có hai cấu trạng ghế tương đương biến đổi qua lại rất nhanh chóng ở nhiệt độ phòng, trong sự biến đổi này nối trục thành nối xích đạo và ngược lại, nhưng cấu hình α, β của các nối không thay đổi.

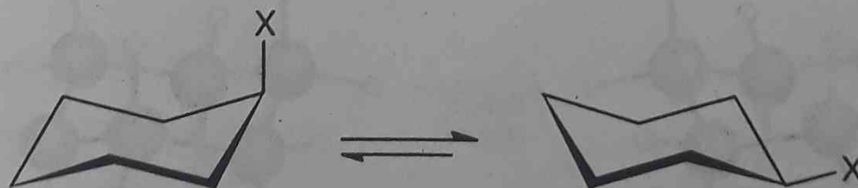


Hình 3.15: Nghịch chuyển cấu trạng ghế

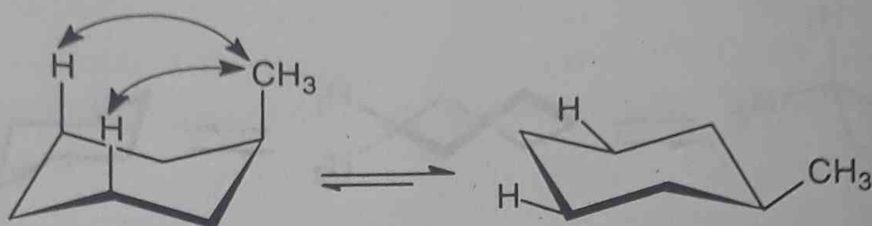
Ở nhiệt độ phòng, cấu trạng tàu xoắn chiếm tỉ lệ 1 phần 10.000 các cấu trạng của ciclohexan.

2.2 CICLOHEXAN ĐƠN HOÁN

Các ciclohexan đơn hoán tồn tại hoàn toàn dưới cấu trạng ghế. Có hai cấu trạng ghế khác nhau, một cấu trạng có nhóm trí hoán xích đạo, cấu trạng kia có nhóm trí hoán trục. Hai cấu trạng này không bền như nhau. Giả sử nguyên tố của nhóm X nối trực tiếp với vòng là carbon thì khoảng cách từ C trục đến các hidrogen trục tại C3 và C5 (255 pm) ngắn hơn khoảng cách từ C xích đạo đến hidrogen trục hoặc xích đạo tại C2 và C6 (280 pm). Như vậy nếu có hiệu ứng lập thể xảy ra giữa X và các hidrogen thì tương tác lập thể sẽ yếu hơn đối với X xích đạo. Hay nói một cách khác cấu trạng xích đạo của một ciclohexan đơn hoán *bền* hơn cấu trạng trục.



Hình 3.16: Cân bằng cấu trạng trục-xích đạo

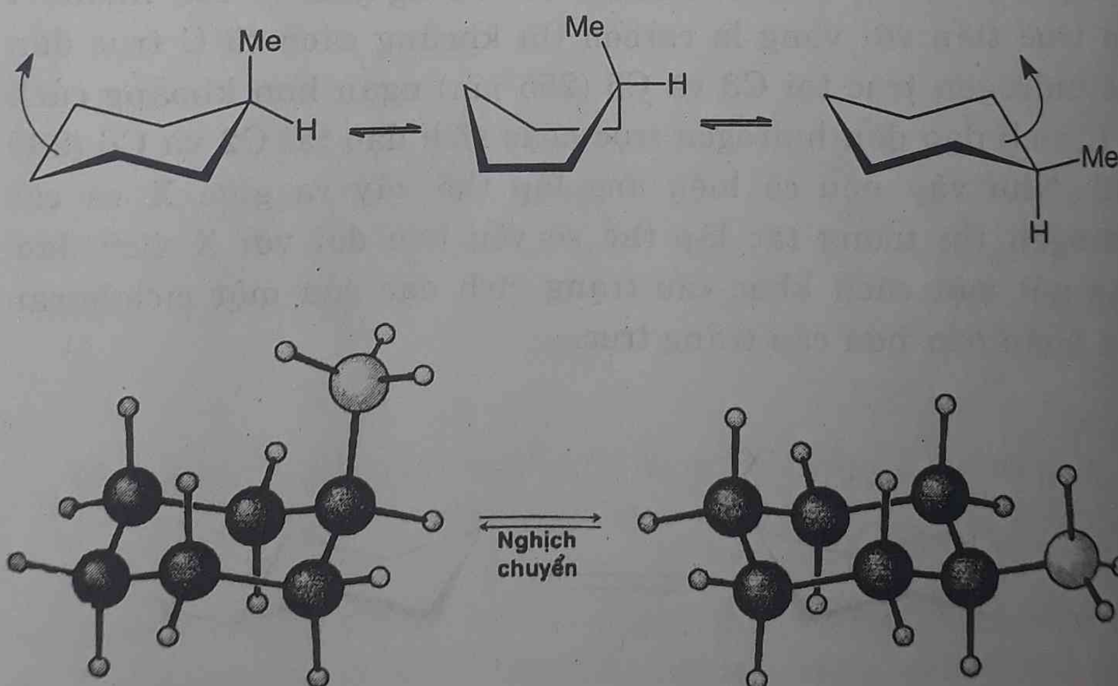


Hình 3.17: Tương tác 1,3-nhị trục

2.2.1 Alkilciclohexan

2.2.1.1 *Metilciclohexan*

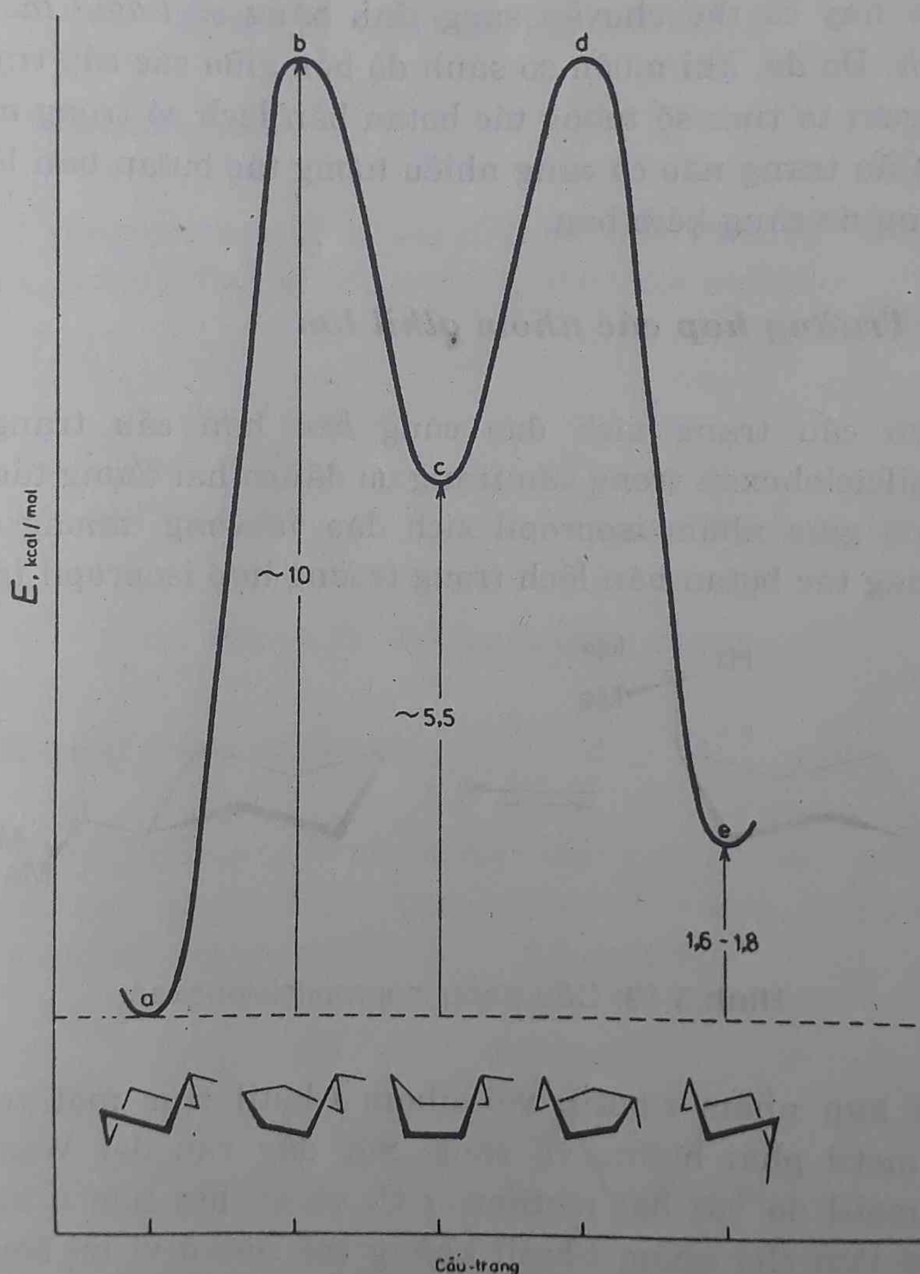
Từ cấu trạng ghế với nhóm metil trục chuyển đổi sang cấu trạng ghế với nhóm metil xích đạo đi ngang qua cấu trạng tàu theo các cân bằng trong **Hình 3.17**.



Hình 3.18: Sự nghịch chuyển nhóm thế metil trục thành metil xích đạo

Trong cấu trạng ghế với nhóm metil xích đạo khoảng cách giữa nguyên tử hidrogen của nhóm metil với các hidrogen gần nhất của vòng là 250 pm.

Trong cấu trạng ghế với nhóm metil trục, khoảng cách này chỉ còn chừng 180 pm. Như vậy, nhóm metil trục phải chịu sức đẩy van der Waals, còn nhóm metil xích đạo thì không.



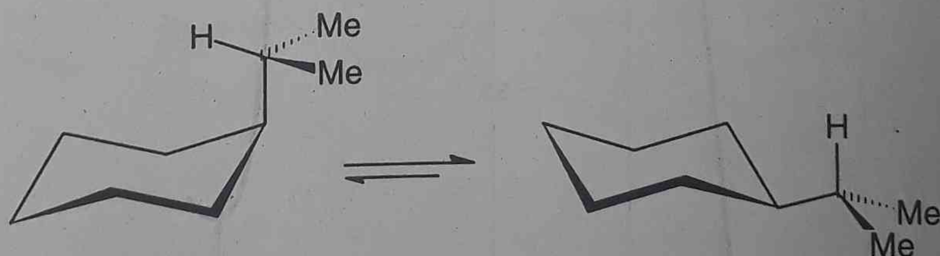
Giản đồ 3.2: Biến thiên năng lượng các cấu trạng metilciclohexan

Trong trường hợp của metilciclohexan, nhóm metil trục gây ra hai tương tác butan bán lệch, hay nói cách khác cấu trạng với nhóm metil xích đạo bền hơn cấu trạng với nhóm metil trục 0,85 x 2 = 1,7 kcal/mol. Kết quả này được xác nhận bởi phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR). Ở điều kiện phòng thí nghiệm, metilciclohexan là một hỗn hợp 95% cấu trạng xích đạo và 5% cấu trạng trục.

Sức đẩy này có thể chuyển sang tính bằng số *tương tác butan bán lệch*. Do đó, khi muốn so sánh độ bền giữa các cấu trạng với nhau người ta tính số tương tác butan bán lệch có trong mỗi cấu trạng. Cấu trạng nào có càng nhiều tương tác butan bán lệch thì cấu trạng đó càng kém bền.

2.2.1.2 *Trường hợp các nhóm alkil lớn*

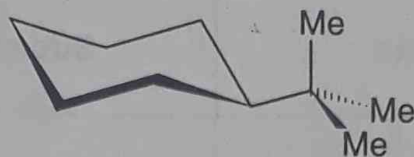
Lúc nào cấu trạng xích đạo cũng *bền* hơn cấu trạng trục. Isopropilciclohexan trong cấu trạng ưu đãi có hai tương tác butan bán lệch giữa nhóm isopropil xích đạo và vòng, nhưng có đến bốn tương tác butan bán lệch trong trường hợp isopropil trục.



Hình 3.19: Cấu trạng isopropilciclohexan

Trường hợp nhóm *t*-butil, với nhóm *t*-butil trục một trong ba nhóm metil phải hướng về vòng. Sức đẩy van der Waals giữa nhóm metil đó với hai metilen ở C_3 và C_5 lớn hơn 5 kcal/mol. Điều đó làm cho nhóm *t*-butil không thể nào ở vị trí trục trong cấu trạng ghế. Người ta bảo rằng nhóm *t*-butil *khóa* vòng ở vị trí

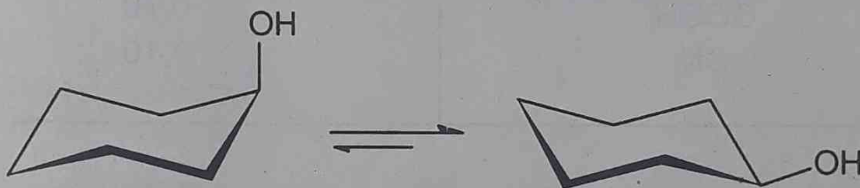
xích đạo (hay *t*-butilciclohexan *bị khóa* chặt trong một cấu trạng duy nhất với nhóm *t*-butil xích đạo).



Hình 3.20: Cấu trạng *t*-butilciclohexan

2.2.2 Ciclohexanol

Tồn tại với cấu trạng có nhóm hidroxil xích đạo (62 - 90%). Hiệu số năng lượng giữa hai cấu trạng là 0,3 - 0,4 kcal/mol.



Hình 3.21: Cấu trạng ciclohexanol

2.2.3 Halogenur ciclohexil

Ở thể khí, clorur ciclohexil là một hỗn hợp hai cấu trạng trong đó cấu trạng với clor nối trục chiếm 40 - 45%. Hiệu số năng lượng giữa hai cấu trạng độ 0,3 - 0,4 kcal/mol.



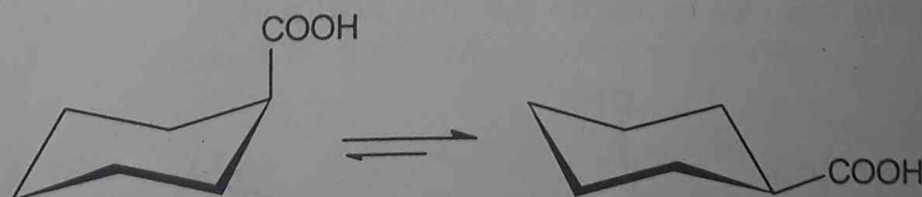
Hình 3.22: Cấu trạng clorur ciclohexil

Bảng 3.5: Sức căng lập thể trong ciclohexan đơn hoán, tương tác 1,3-nhị trục.

Nhóm trí hoán	Sức căng (kcal/mol)
F	0,12
Cl	0,25
Br	0,25
OH	0,50
Me	0,90
Et	0,95
i-Pr	1,10
t-Bu	2,70
Ph	1,50
COOH	0,70
CN	0,10

2.2.4 Acid ciclohexancarboxilic

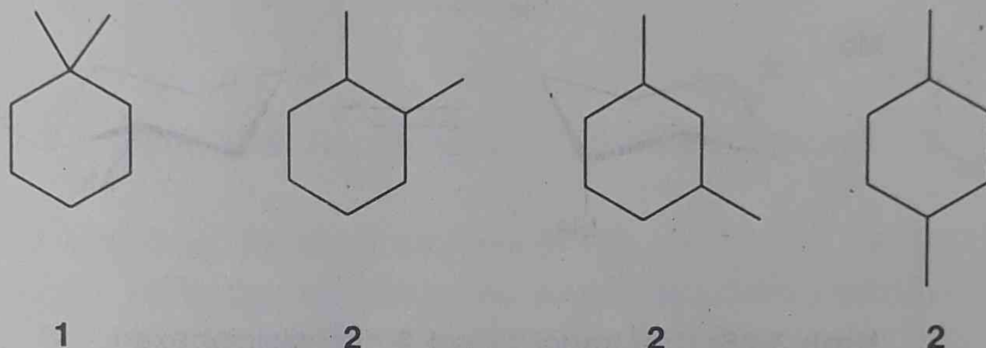
Hiệu số năng lượng giữa hai cấu trạng khoảng 1,5-1,6 kcal/mol. Cấu trạng với nhóm carboxil xích đạo bền hơn.



Hình 3.23: Cấu trạng acid ciclohexancarboxilic

2.3 CICLOHEXAN NHỊ HOÁN

Một ciclohexan nhị hoán có thể có đến bảy đồng phân cấu hình: một đồng phân 1,1- sáu đồng phân 1,2- , 1,3- và 1,4- tạo thành ba cặp đồng phân *cis-trans*.

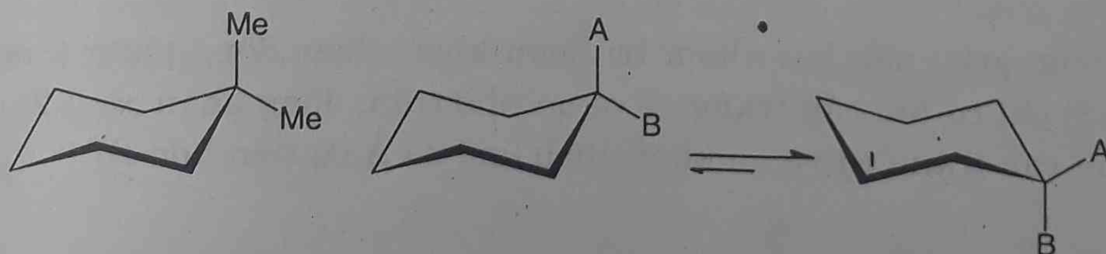


Hình 3.24: Số lượng đồng phân cấu trạng của ciclohexan nhị hoán

2.3.1 Dialkilciclohexan

2.3.1.1 *Dimetilciclohexan*

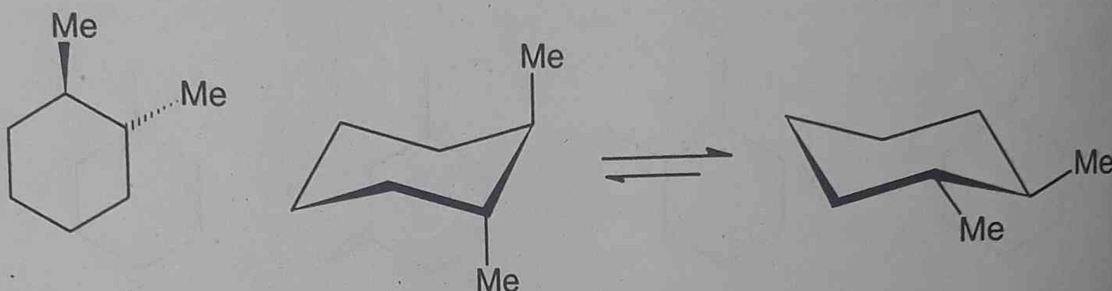
1,1-Dimetilciclohexan chỉ có một cấu trạng duy nhất. Tổng quát nếu hai nhóm trí hoán khác nhau, giả sử A > B, nhóm lớn sẽ chiếm vị trí xích đạo.



Hình 3.25: Cấu trạng 1,1-dimetilciclohexan

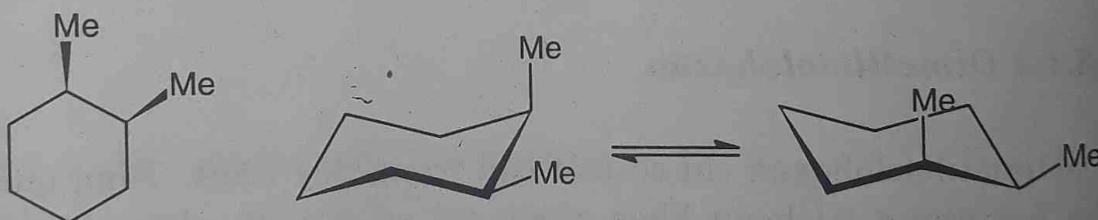
trans-1,2-Dimetilciclohexan có hai đồng phân cấu trạng *aa* và *ee* có thể biến đổi lẫn nhau.

Cấu trạng *aa* có bốn tương tác butan bán lệch. Trong khi đó cấu trạng *ee* chỉ có một tương tác butan bán lệch. Do đó cấu trạng *ee* bền hơn cấu trạng *aa* (2,7 kcal/mol) và phân tử 1,2-dimetilciclohexan tồn tại gần như hoàn toàn ở cấu trạng *ee* tại nhiệt độ phòng.



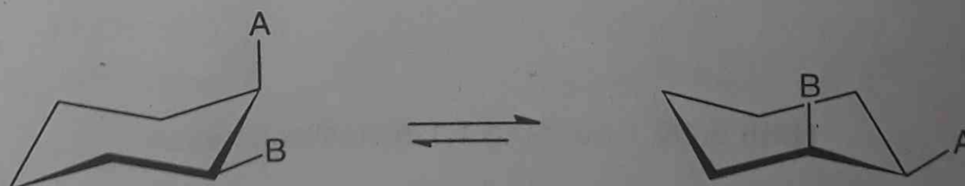
Hình 3.26: Cấu trạng *trans*-1,2-dimetilciclohexan

cis-1,2-Dimetilciclohexan chỉ có một cấu trạng ea (hoặc ae) với ba tương tác butan bán lệch, dạng này bền hơn dạng *trans* aa và kém bền hơn dạng *trans* ee.



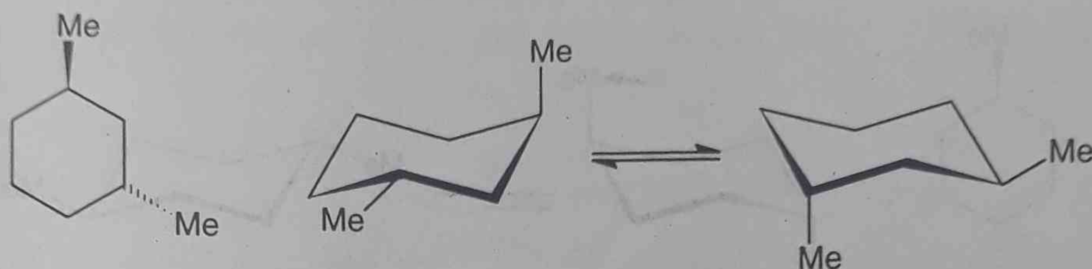
Hình 3.27: Cấu trạng *cis*-1,2-dimetilciclohexan

Tổng quát, nếu hai nhóm trí hoán khác nhau, đồng phân *trans*-1,2- chỉ có hai cấu trạng *ee* và *aa* như trên; đồng phân *cis*-1,2- có hai cấu trạng *ea* và *ae* khác nhau (giả sử A ưu tiên hơn B).



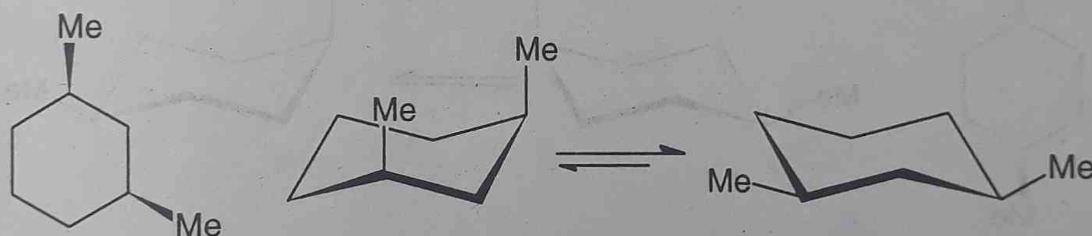
Hình 3.28: Cấu trạng ciclohexan *cis*-1,2-nhị hoán

trans-1,3-Dimetilciclohexan chỉ có một cấu trạng *ea* (hoặc *ae*) có hai tương tác butan bán lệch.



Hình 3.29: Cấu trạng *trans*-1,3-dimetilciclohexan

cis-1,3-Dimetilciclohexan có cấu trạng *ee* không có tương tác butan bán lệch, còn cấu trạng *aa* có đến bốn tương tác butan bán lệch. Như vậy trong đồng phân 1,3- cấu trạng *cis ee* bền nhất, sau đến *trans ea* và cuối cùng là *cis aa*.



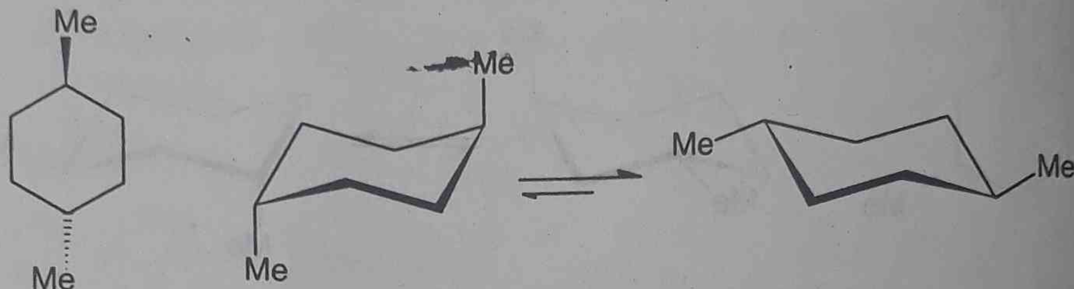
Hình 3.30: Cấu trạng *cis*-1,3-dimetilciclohexan

Tổng quát, trong trường hợp hai nhóm trí hoán khác nhau, đồng phân *trans* có hai cấu trạng *ea* vậ *ae* có mức năng lượng khác nhau. Trong **Hình 3.30** giả sử A>B..



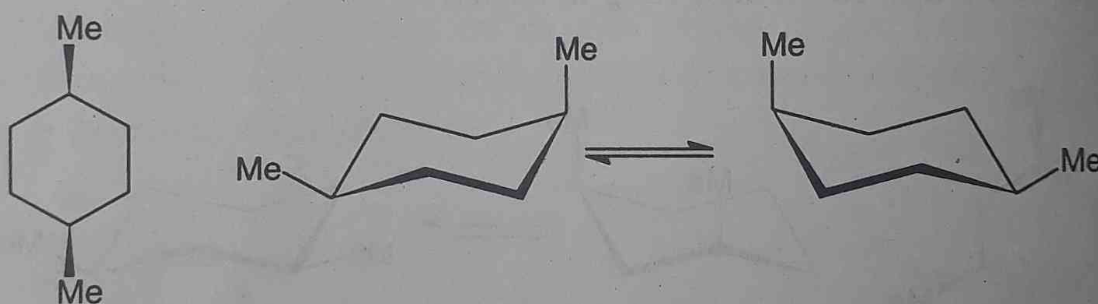
Hình 3.31: Cấu trạng ciclohexan *trans*-1,3-trí hoán

trans-1,4-Dimetilciclohexan có hai cấu trạng, cấu trạng *ee* không có tương tác butan bán lệch trong khi đó cấu trạng *aa* có đến bốn tương tác butan bán lệch.



Hình 3.32: Cấu trạng *trans*-1,4-dimetilciclohexan

cis-1,4-Dimetilciclohexan chỉ có một cấu trạng *ea* (hoặc *ae*) duy nhất có hai tương tác butan bán lệch.



Hình 3.33: Cấu trạng *cis*-1,4-dimetilciclohexan

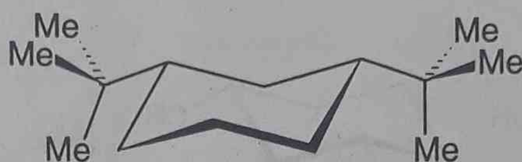
Tổng quát, trong trường hợp nếu hai nhóm trí hoán khác nhau, dạng *cis* cũng có hai cấu trạng khác nhau *ea* và *ae*. Giả sử trong **Hình 3.33** là A>B.



Hình 3.34: Cấu trạng ciclohexan *cis*-1,4-trí hoán

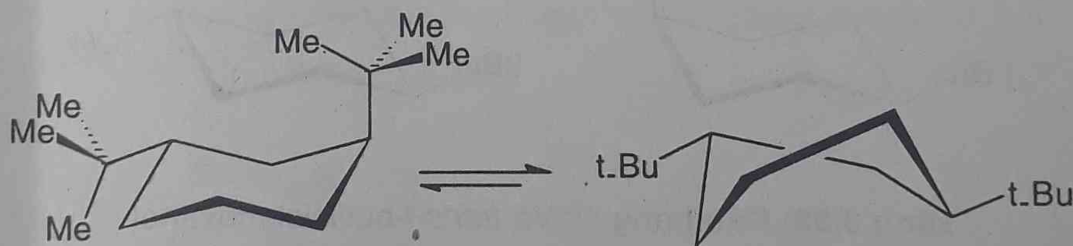
2.3.1.2 *Trường hợp các nhóm alkil lớn*

Thí dụ như nhóm *t*-butil trong 1,3-di-*t*-butilciclohexan, đồng phân *cis* bền với cấu trạng ghế có hai nhóm *t*-butil ở vị trí xích đạo.



Hình 3.35: Cấu trạng *cis*-1,3-di-*t*-butilciclohexan

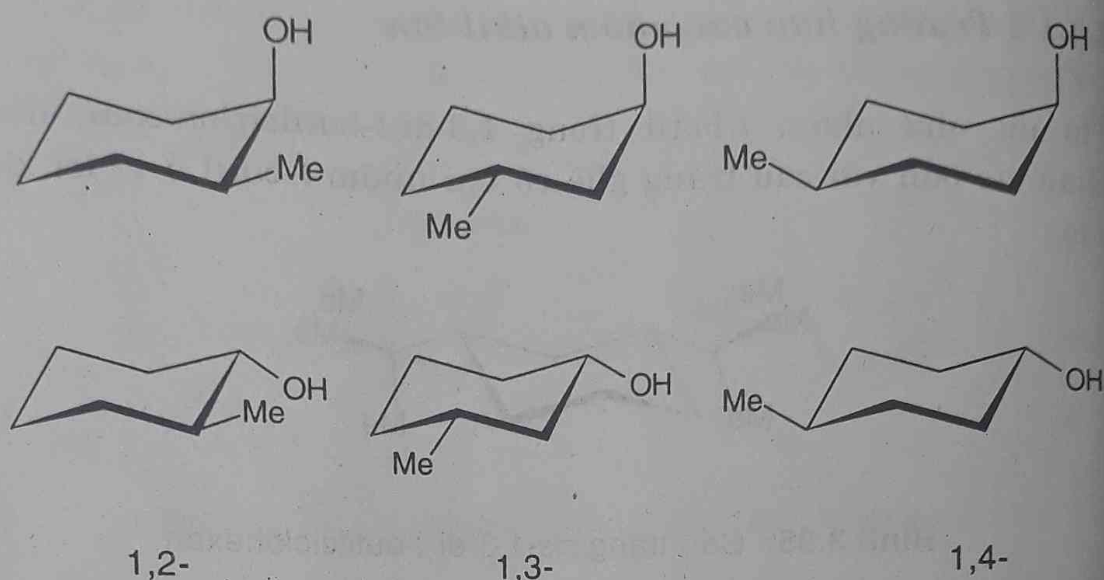
Còn đồng phân *trans* vì có một nhóm *t*-butil ở vị trí trục trong cấu trạng ghế nên không bền có khuynh hướng chuyển sang cấu trạng tàu xoắn để nhóm t-butil này chuyển sang nằm ở vị trí bánh lái nhằm mục đích giảm đi số tương tác *n*-butan bán lệch bất lợi.



Hình 3.36: Cấu trạng *trans*-1,3-di-*t*-butilciclohexan

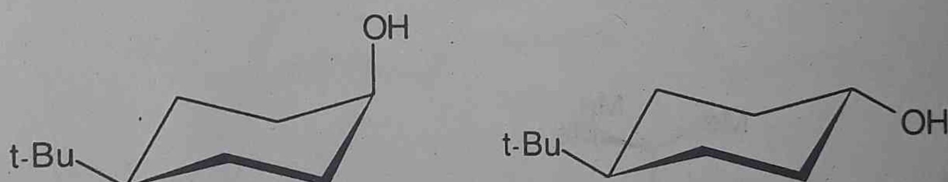
2.3.2 Alkilciclohexanol

Tổng quát cấu trạng của các alkilciclohexanol có liên quan với cấu hình của hai nhóm trí hoán alkil và hidroxil. Nhóm alkil thường chiếm vị trí xích đạo trong cấu trạng ưu đãi. Nhóm alkil càng lớn, qui tắc trên càng đúng. Lúc đó nhóm hidroxil ở vị trí trục.



Hình 3.37: Cấu trạng các đồng phân metilciclohexanol

Với nhóm alkil là *t*-butil, hợp chất 4-*t*-butilciclohexanol có hai cấu trạng cố định *cis* và *trans*.



Hình 3.38: Cấu trạng *cis* và *trans*-*t*-butilciclohexanol

2.3.3 Dihalociclohexan

Thông thường nhóm trí hoán chiếm vị trí xích đạo trong những cấu trạng bền, nhưng qui tắc này không phải lúc nào cũng đúng. Thí dụ trong trường hợp 1,2-dihalogen chẳng hạn.

Người ta đo momen lưỡng cực của *trans*-1,2-dibromociclohexan trong các dung môi khác nhau thu được các kết quả như sau: 2,1 D trong benzen; 1,7 D trong tetraclorur carbon, việc này cho thấy rằng cả hai cấu trạng *ee* và *aa* đều hiện diện được trong hai

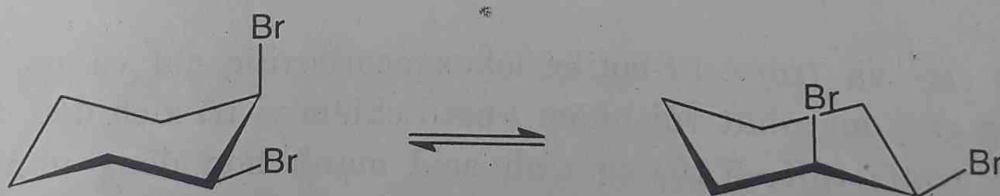
dung dịch vì momen lưỡng cực nếu tính cho cấu trạng *ee* là 3,1 D và cấu trạng *aa* bằng 0.



Hình 3.39: Cấu trạng *trans*-1,2-dibromociclohexan

Như vậy cấu trạng *aa* góp một phần đáng kể trong cân bằng cấu trạng. Kết quả này được giải thích là do có sự xô đẩy tĩnh điện giữa hai lưỡng cực C-Br trong cấu trạng *ee*, mặc dầu cấu trạng này rất bền về mặt lập thể. Ở thể khí *trans*-1,2-dibromociclohexan chứa 60% cấu trạng *ee* và 40% cấu trạng *aa*.

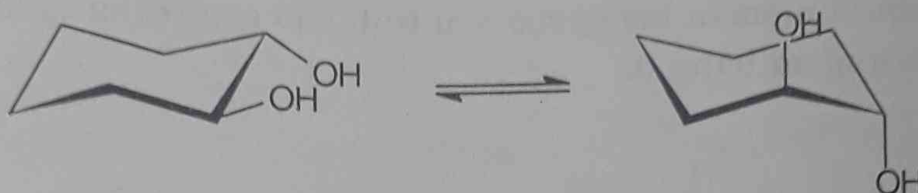
Trong khi đó trị số thực nghiệm và trị số lý thuyết momen lưỡng cực của *cis*-1,2-dibromociclohexan giống nhau (3,1 D) và không thay đổi theo dung môi.



Hình 3.40: Cấu trạng *cis*-1,2-dibromociclohexan

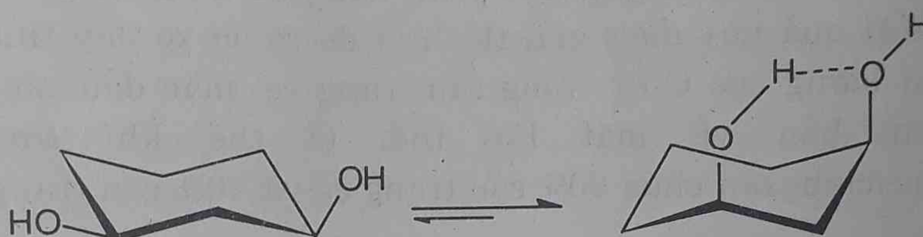
2.3.4 Ciclohexandiol

Cũng như dihalociclohexan các nhóm hidroxi không phải luôn luôn ở vị trí xích đạo trong những cấu trạng ưu đãi. Theo phương pháp nhiễu xạ điện tử, *trans*-1,2-ciclohexandiol là một hỗn hợp hai cấu trạng nhị xích đạo và nhị trục.



Hình 3.41: Cấu trạng *trans*-1,2-ciclohexandiol

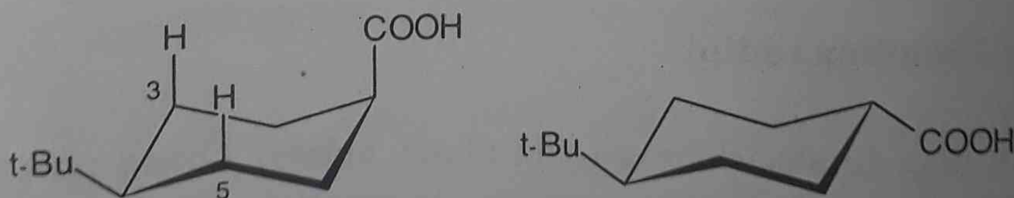
Còn *cis*-1,3-ciclohexandiol hai nhóm hidroxil hoàn toàn nằm ở vị trí trục. Vì ở vị trí này nối hidrogen nội phân tử mới thiết lập được. Như vậy năng lượng tương tác 1,3-nhị trục được đền bù bởi năng lượng phát sinh ra trong sự tạo nối hidrogen.



Hình 3.42: Cấu trạng *cis*-1,3-ciclohexandiol

2.3.5 Acid alkilciclohexancarboxilic

Acid *cis*- và *trans*-4-*t*-butilciclohexancarboxilic chỉ có một cấu trạng ghế duy nhất với nhóm *t*-butil chiếm vị trí xích đạo. Đồng phân *trans* (pK_a=5,10) có tính acid mạnh hơn đồng phân *cis* (pK_a=5,55) vì ion carboxilat của đồng phân *trans* được dung môi hóa dễ dàng, còn sự dung môi hóa đồng phân *cis* bị cản trở bởi hai hidrogen trục ở vị trí C3 và C5.

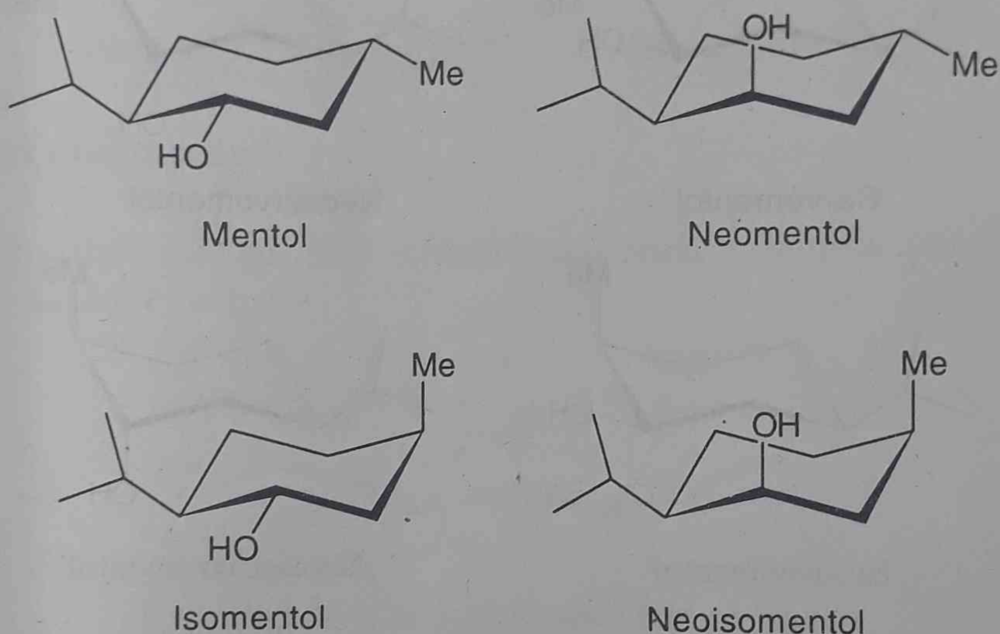


Hình 3.43: Cấu trạng *cis*-và *trans*-4-*t*-butilciclohexancarboxilic

2.4 CICLOHEXAN ĐA HOÁN

2.4.1 Mentol

Mentol hay 2-isopropil-5-metilciclohexanol có bốn đồng phân cấu hình lần lượt là: mentol, neomentol, isomentol và neoisomentol. Trong các đồng phân này nhóm isopropil chiếm vị trí xích đạo.



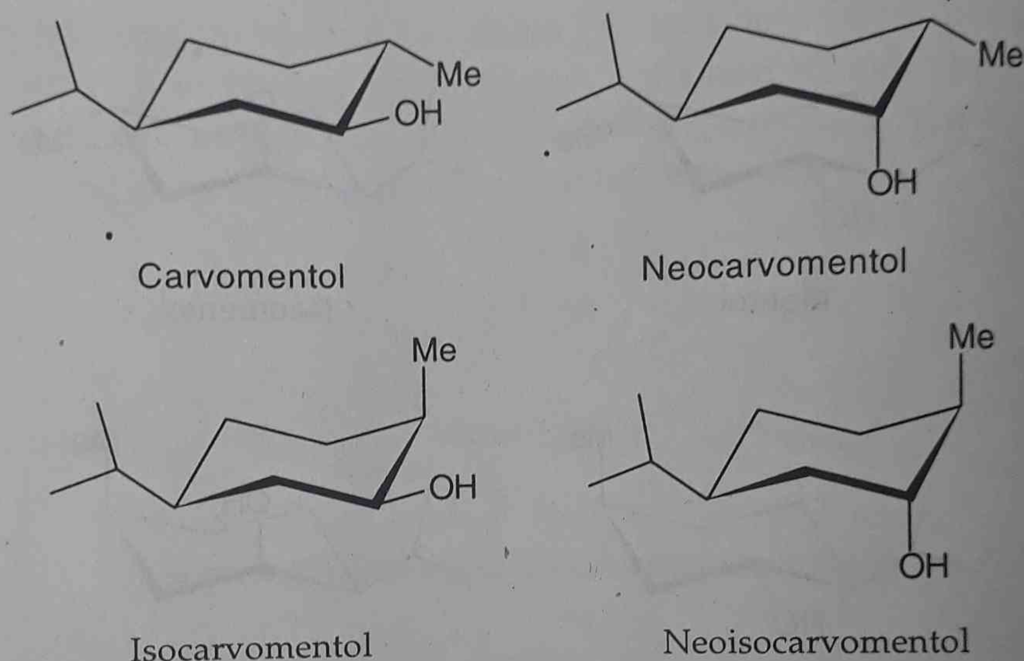
Hình 3.44: Cấu trạng ưu đãi của các đồng phân của mentol

Mentol có cấu trạng eee nên bền nhất. Neoisomentol (eaa) có thể có cấu trạng thứ hai aee cân bằng với cấu trạng đầu.

Khi hidrogen hóa xúc tác timol bởi nikel Raney ở 25 atm và 200°C người ta thu được một hỗn hợp sản phẩm có thành phần như sau: 57% mentol, 29% neomentol, 14% isomentol và 0% neoisomentol.

2.4.2 Carvomentol

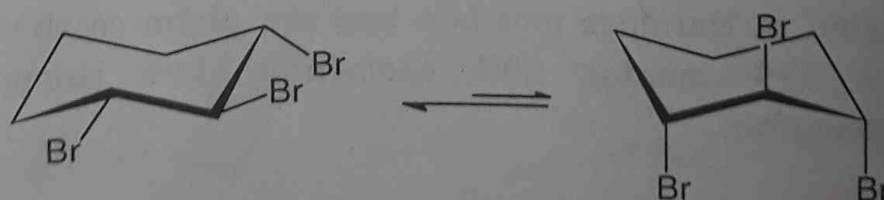
Carvomentol còn gọi là 2-metil-5-isopropilciclohexanol theo hệ thống danh pháp quốc tế, là một đồng phân vị trí của mentol. Tương tự như mentol, carvomentol có bốn đồng phân cấu hình: carvomentol, neocarvomentol, isocarvomentol, neoisocarvomentol. Nhóm isopropil trong trường hợp này cũng khóa các cấu trạng ở vị trí xích đạo.



Hình 3.45: Cấu trạng ưu đãi của các đồng phân của carvomentol

2.4.3 1,2,3-Tribromociclohexan

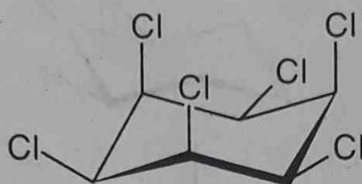
Ở thể khí hợp chất này là một hỗn hợp chứa 80% cấu trạng *eee* và 20% cấu trạng *aaa*. Hiệu số năng lượng giữa hai cấu trạng là 1,2 kcal/mol.



Hình 3.46: Cân bằng cấu trạng của 1,2,3-tribromociclohexan

2.4.4 γ-Hexaclorociclohexan

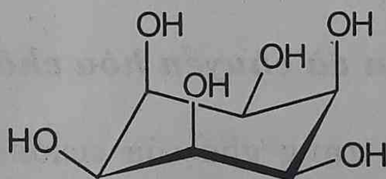
Cơ cấu của hợp chất này được xác định dựa trên phương pháp nhiễu xạ điện tử ở thể khí.



Hình 3.47: Cấu trạng ưu đãi của γ-hexaclorociclohexan

2.4.5 *cis*-Inositol

cis-Inositol còn gọi là hexahidroxiciclohexan có tám đồng phân đều đã được biết.



Hình 3.48: Cấu trạng ưu đãi của *cis*-inositol

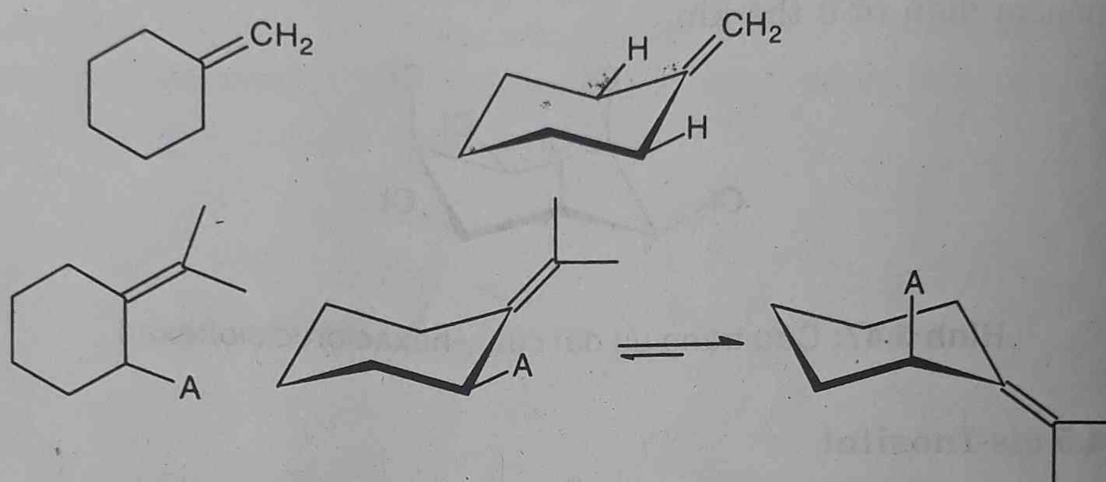
2.5 CICLOHEXAN CHỨA CARBON TẠP CHỦNG sp^2

2.5.1 Một carbon tạp chủng sp^2

2.5.1.1 *Metilenciclohexan*

Vì chỉ có một carbon sp^2 trong vòng nên cấu trạng ghế của metilenciclohexan không thay đổi nhiều so với cấu trạng ghế của ciclohexan. Trong cấu trạng ghế của metilenciclohexan nối đôi metilen và hai nối xích đạo tại C2 và C6 che khuất nhau gần như toàn phần. Do đó nếu có chuyển hóa chất mang nhóm trí

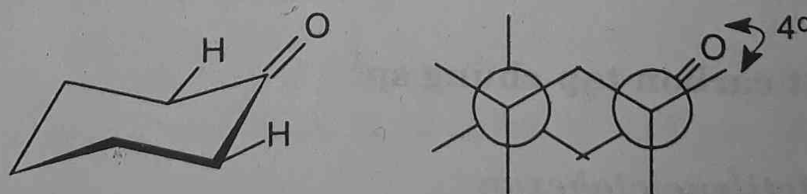
hoán lớn tại C2 hoặc C6 thì cấu trạng ghế với nhóm trí hoán nói trên ở vị trí trục sẽ được ưu đãi.



Hình 3.49: Cấu trạng ưu đãi của metilenciclohexan và metilenciclohexan 2-trí hoán

2.5.1.2 *Ciclohexenon và chuyển hóa chất*

Ciclohexanon: Cấu trạng ghế của ciclohexanon giống như cấu trạng ghế của metilenciclohexan. Góc Csp^2 trong vòng là 116° và hình chiếu Newman cho thấy góc nhị diện giữa C1=O và C2-H là 4° gần như che khuất hoàn toàn. Ciclohexanon cũng có cấu trạng tàu và tàu xoắn.

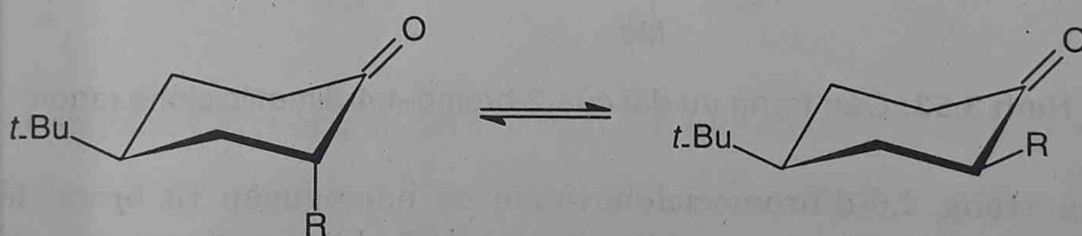


Hình 3.50: Cấu trạng của ciclohexanon

Sự che khuất bất lợi giữa nguyên tử oxigen của nhóm carbonil và hai nguyên tử hidrogen xích đạo giải thích độ phản ứng cao của ciclohexanon trong các phản ứng cộng vào nhóm carbonil, vì sự

che khuất này sẽ mất đi khi carbon tạp chủng sp^2 biến đổi thành carbon tạp chủng sp^3.

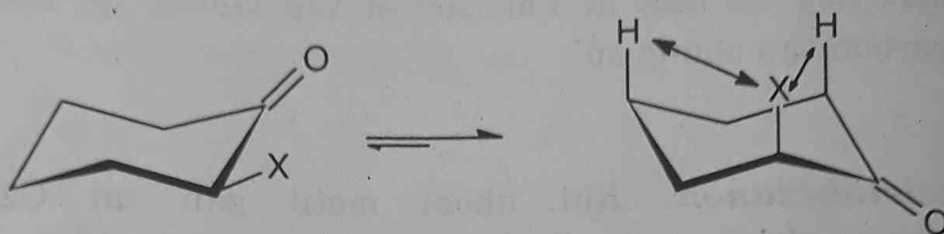
2-Alkilciclohexanon: Khi nhóm metil gắn tại C2 của ciclohexanon, thí dụ trong 2-metilciclohexanon, sức đẩy vạn der Waals giữa nhóm carbonil và nhóm metil không đáng kể vì chúng cách xa nhau. Còn sức căng Pitzer thì tương tự như giữa nhóm carbonil và hidrogen. Tuy nhiên hiệu ứng *2-alkilceton* trở nên quan trọng khi thay thế metil bằng những nhóm alkil có kích thước lớn hơn như: etil, isopropil ... Lúc đó năng lượng cấu trạng cung cấp cho cân bằng cấu trạng với nhóm alkil ở vị trí trục thấp hơn (metil: 1,56 kcal/mol; etil: 1,09 kcal/mol; *i*-propil: 0,59 kcal/mol), còn *t*-butil chuyển sang cấu trạng tàu xoắn.



Hình 3.51: Cân bằng cấu trạng trong 2-alkil-4-*t*-butilciclohexanon

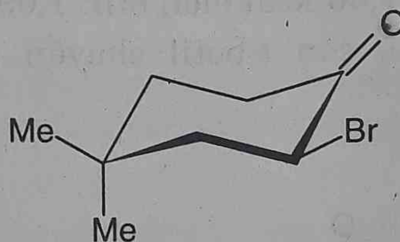
Vì sự hỗ biến của ciclohexanon 2-trí hoán xảy ra dễ dàng ngang qua sự tạo thành enol, nên cân bằng nói trên rất dễ khảo sát.

2-Halociclohexanon: 2-cloro, 2-bromociclohexanon, có 97% hợp chất nằm ở cấu trạng ghế với halogen chiếm vị trí trục. Giống như 2-metilciclohexanon tương tác lập thể giữa halogen và oxigen của nhóm carbonil không đáng kể, nhưng sự xô đẩy lưỡng cực giữa hai nhóm C=O và C-X trở nên quan trọng. Tương tác lưỡng cực này mạnh hơn tương tác lập thể giữa halogen trục và các hidrogen trục tại C4 và C6.



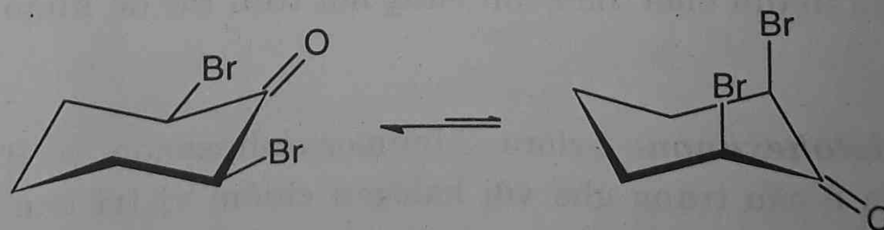
Hình 3.52: Cân bằng cấu trạng trong 2-halociclohexanon

Tuy nhiên nếu hidrogen tại C4 và C6 có mang nhóm trí hoán lớn ở vị trí trục, halogen lúc đó bắt buộc phải chiếm vị trí xích đạo. Thí dụ trong hợp chất 2-bromo-4,4-dimetilciclohexanon.



Hình 3.53: Cấu trạng ưu đãi của 2-bromo-4,4-dimetilciclohexanon

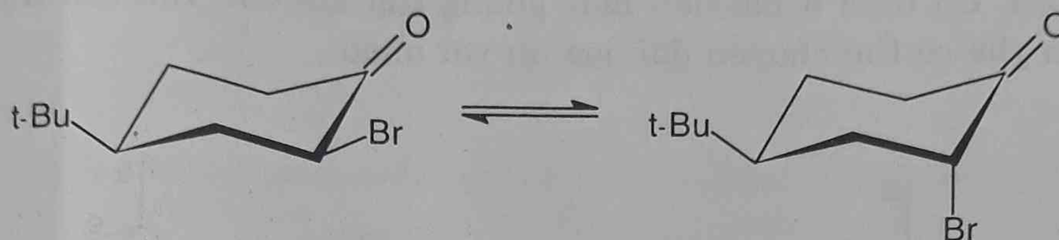
Còn trong 2,6-dibromociclohexanon cả hai nguyên tử brom đều nằm ở vị trí xích đạo, vì khi nằm ở vị trí nhị trục, tương tác giữa hai nguyên tử brom tỏ ra bất lợi hơn tương tác lưỡng cực giữa hai nhóm C-Br và nhóm C=O.



Hình 3.54: Cấu trạng ưu đãi của 2,6-dibromociclohexanon

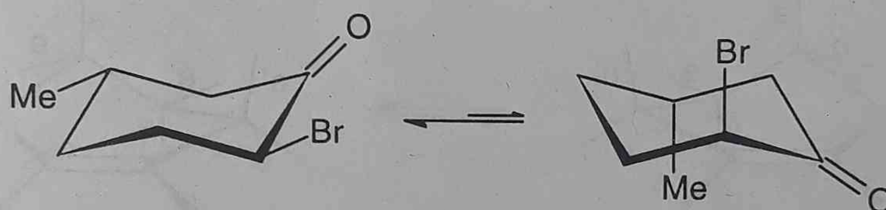
Nhưng nếu có một nhóm lớn như nhóm *t*-butil khóa cấu trạng lại, thì lúc đó nguyên tử brom phải nằm ở vị trí xích đạo hay

trục tùy theo loại đồng phân. Thí dụ trong 2-bromo-4-*t*-butilciclohexanon.



Hình 3.55: Cân bằng cấu trạng của 2-bromo-4-*t*-butilciclohexanon

Trường hợp nầy cũng xảy ra với những nhóm trí hoán nhỏ như metil, khi ở vị trí trục không có lợi. Thí dụ trường hợp của *trans*-2-bromo-5-metilciclohexanon.

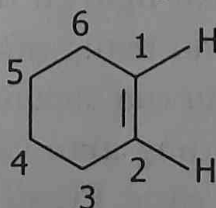


Hình 3.56: Cấu trạng ưu đãi của *trans*-2-bromo-5-metilciclohexanon.

2.5.2 Hai carbon tạp chủng sp^2

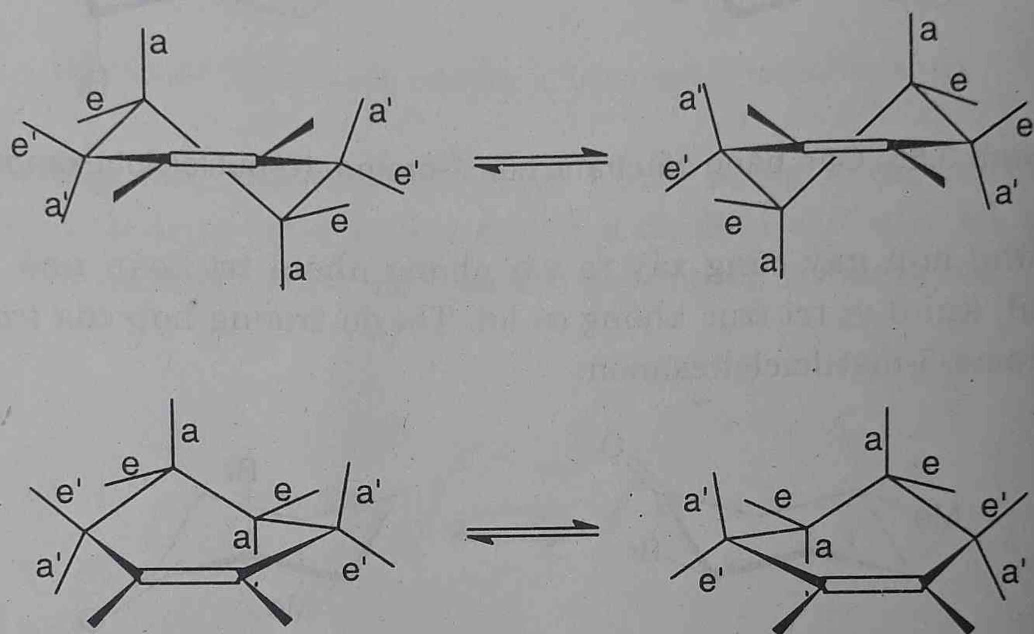
2.5.2.1 *Ciclohexen và chuyển hóa chất*

Ciclohexen: Hai nguyên tử của carbon nối đôi (C1 và C2) và hai carbon kế cận (C3 và C6) nằm trong một mặt phẳng, hai carbon còn lại (C4 và C5) lệch bình thường như trong ciclohexan.



Hình 3.57: Cơ cấu ciclohexen

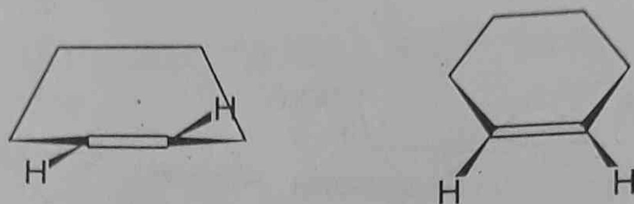
Do đó các cấu trạng của ciclohexen được gọi là cấu trạng *nửa ghế* và cấu trạng *nửa tàu*. Trong cấu trạng nửa ghế, hai nguyên tử C4, C5 nằm ở hai bên mặt phẳng của nối đôi. Hai cấu trạng nửa ghế có thể chuyển đổi qua lại với nhau.



Hình 3.58: Công thức chiếu và phối cảnh cấu trạng nửa ghế của ciclohexen

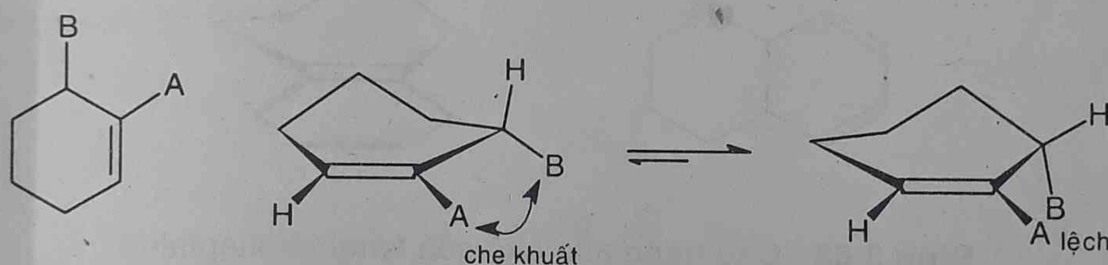
Trong cấu trạng nửa ghế, chỉ có các nối tại C4 và C5 là nối trục *a* và nối xích đạo *e* thuần túy, còn tại C3 và C6 các nối được gọi là nối *tựa* trục *a'* và *tựa* xích đạo *e'*.

Trong cấu trạng nửa tàu hai nguyên tử C4 và C5 nằm cùng một bên mặt phẳng nối đôi. Cấu trạng nửa tàu của ciclohexen không mềm dẻo như cấu trạng tàu của ciclohexan. Có hai cấu trạng nửa tàu biến đổi qua lại qua trung gian cấu trạng nửa ghế. Ngoài ra cấu trạng nửa tàu có sức căng Pitzer nên ít bền hơn cấu trạng nửa ghế. Hiệu số năng lượng giữa hai cấu trạng ước chừng 2,7 kcal/mol.



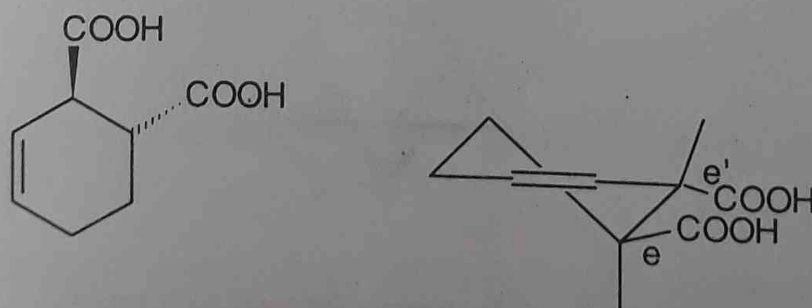
Hình 3.59: Hai cách biểu diễn cấu trạng nửa tàu của ciclohexen

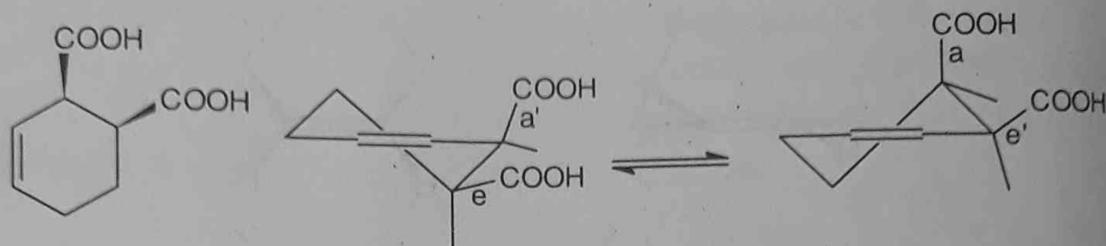
Ciclohexen trí hoán: Nếu nhóm trí hoán gắn tại một nguyên tử carbon của nối đôi, nó che khuất gần như hoàn toàn nhóm *tựa xích đạo e'* tại carbon kế cận. Do đó, trong trường hợp nếu nhóm trí hoán này là một nhóm trí hoán lớn, cấu trạng ưu đãi là cấu trạng với nhóm trí hoán ở vị trí *tựa trục a'*.



Hình 3.60: Cấu trạng ưu đãi của ciclohexen trí hoán

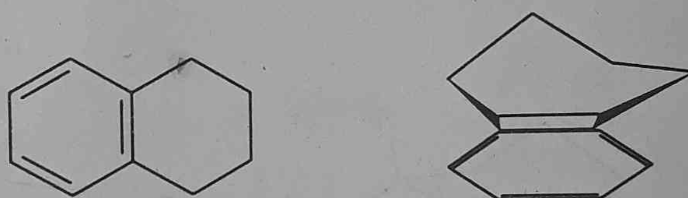
Nếu hai nhóm trí hoán không nằm tại carbon nối đôi, đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis*. Thí dụ trường hợp acid 3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic.





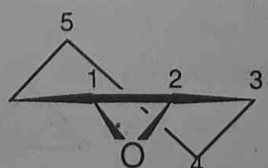
Hình 3.61: Cấu trạng acid *trans-* và *cis*-3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic

Đó cũng là trường hợp của tetralin (tetrahidronaptalen). Hai nối cho phần vòng bão hòa coi như xuất phát từ hai carbon của nối đôi của ciclohexen.



Hình 3.62: Cấu trạng nửa ghế của tetrahidronaptalen

2.5.2.2 ***Oxid ciclohexen***: Tương tự như ciclohexen, oxid ciclohexen (1,2-epoxiciclohexan) có cấu trạng nửa ghế. Bốn nguyên tử C1, C2, C3, C6 có thể xem như cùng phẳng còn C4 và C5 có thể xem như nằm trên và nằm dưới mặt phẳng đó.



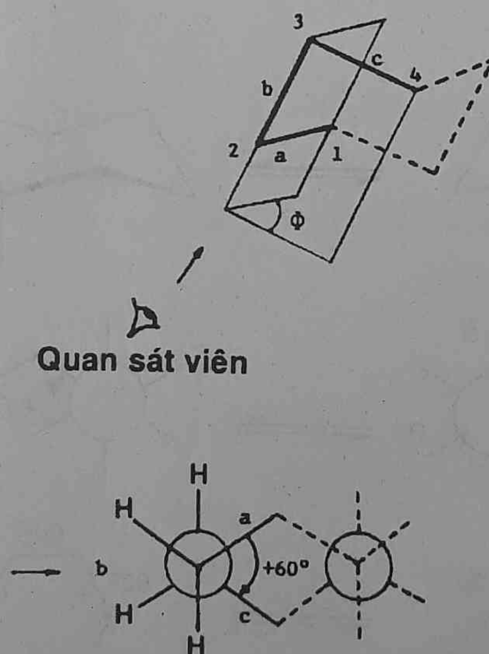
Hình 3.63: Cấu trạng của oxid ciclohexen

2.6 PHÂN GIẢI CẤU TRẠNG HỢP CHẤT CHI HOÀN THEO BUCOURT

Sự phân giải cấu trạng các hợp chất chi hoàn dựa vào góc nhị diện đã được Bucourt đề nghị. Phương pháp này cho biết giá trị các góc nhị diện của hợp chất chi hoàn được biểu diễn trong một mặt phẳng chiếu. Dấu +, - chọn theo danh pháp Klyne và Prélog dùng trong hợp chất chi phương.

2.6.1 Góc nhị diện

Góc nhị diện của vòng được xác định theo ba nối liên tiếp hoặc theo bốn nguyên tử liên tiếp của vòng. Thí dụ với cấu trạng ghế của ciclohexan. Các cạnh a, b, c xác định góc nhị diện Φ. Ngoài ra góc nhị diện còn có thể xác định bằng công thức chiếu Newman từ C2 đến C3.



Hình 3.64: Công thức phối cảnh và công thức chiếu Newman góc nhị diện

Theo thí dụ nói trên người ta nhận thấy góc nhị diện abc là 60° và mang dấu + theo danh pháp Klyne và Prelog.

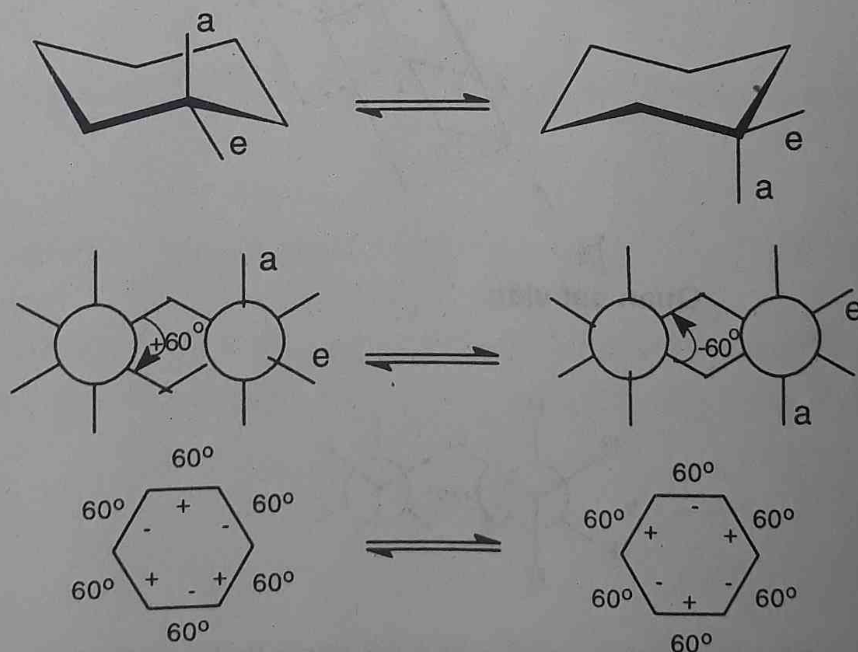
Theo Bucourt, góc nhị diện của ciclohexan có cấu trạng ghế nói trên được trình bày như sau:



Hình 3.65: Cách biểu diễn một góc nhị diện theo Bucourt

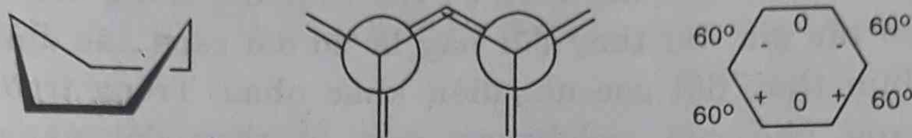
2.6.2 Cấu trạng ghế của ciclohexan

Lần lượt như thế người ta có thể xác định tất cả các góc nhị diện trong vòng. Trong cấu trạng ghế của ciclohexan tất cả các góc nhị diện đều bằng 60° trái lại các dấu thì xen kẻ nhau.



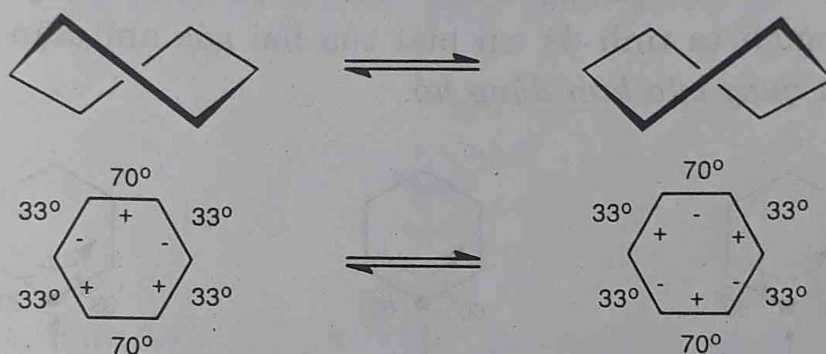
Hình 3.66: Cấu trạng ghế của ciclohexan

2.6.3 Cấu trạng tàu của ciclohexan



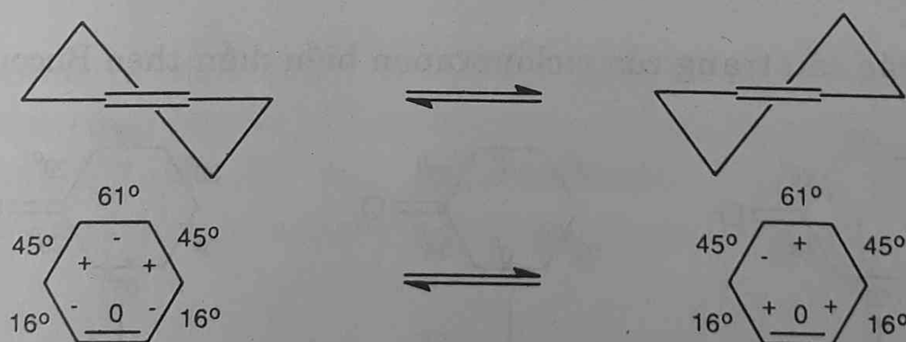
Hình 3.67: Cấu trạng tàu của ciclohexan

2.6.4 Cấu trạng tàu xoắn của ciclohexan



Hình 3.68: Cấu trạng tàu xoắn của ciclohexan

2.6.5 Cấu trạng nửa ghế của ciclohexen



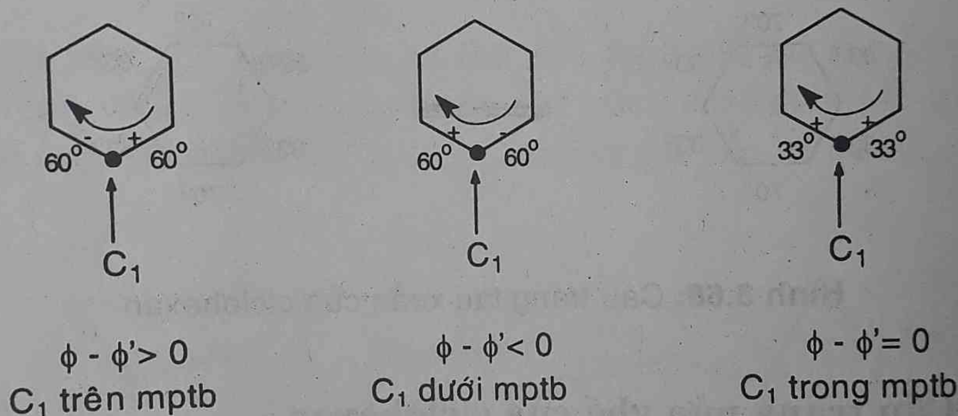
Hình 3.69: Cấu trạng nửa ghế của ciclohexen

2.6.6 Chú ý

- Dấu của góc nhị diện lấy theo hướng quan sát.

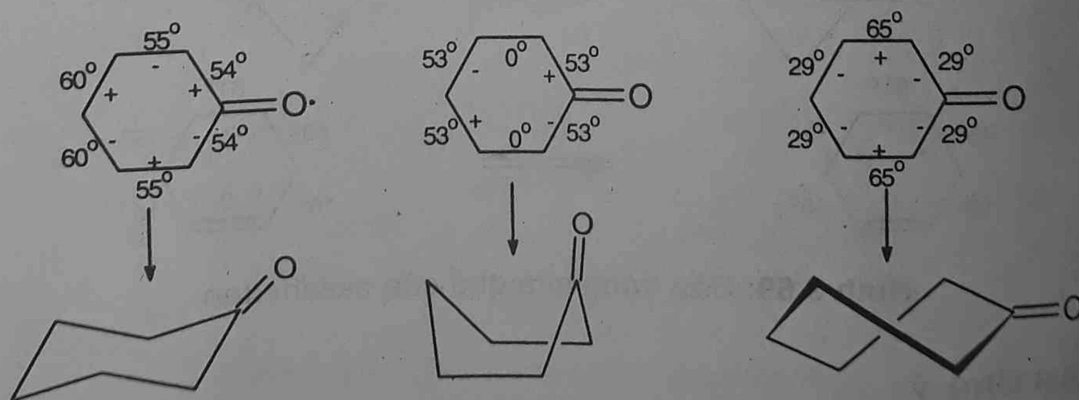
- Giá trị của các góc nhị diện có thể thay đổi trong khoảng ± 8° tùy theo tác giả. Sự thay đổi này là do bởi cách xác định năng lượng làm thay đổi góc nhị diện khác nhau. Trong trường hợp cấu trạng ghế của ciclohexan một sự thay đổi năng lượng khoảng 1 kcal/mol có thể đưa đến một sự thay đổi ± 10° góc nhị diện.

- Từ những giá trị đại số của những góc nhị diện người ta có thể lập lại cách bố trí trong không gian của các nguyên tử trong vòng dựa vào mặt phẳng trung bình (mptb) của vòng. Để được như vậy người ta tính độ sai biệt của hai góc nhị diện kế nhau theo *chiều quay của kim đồng hồ*.



Hình 3.70: Qui tắc vẽ lại cấu trạng của vòng từ kết quả góc nhị diện

Thí dụ các cấu trạng của ciclohexanon biểu diễn theo Bucourt:

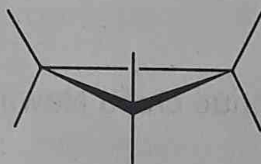


Hình 3.71: Các cấu trạng của ciclohexanon suy ra từ cách biểu diễn theo Bucourt

3 CẤU TRẠNG CÁC ĐƠN HOÀN KHÁC

3.1 CICLOPROPAN VÀ DẪN XUẤT

Với ba nguyên tử carbon trong vòng, ciclopropan lẽ dĩ nhiên phải có cơ cấu phẳng. Góc trong của ciclopropan chỉ có 60° nên vòng này rất căng, điều này giải thích độ phản ứng cao của ciclopropan. Ngoài ra các nối C-H cùng bên che khuất nhau gần như hoàn toàn làm cho phân tử càng thêm không bền.

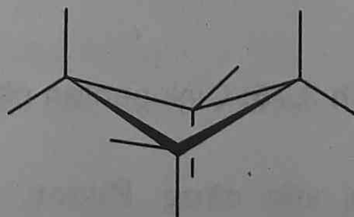


Hình 3.72: Công thức phối cảnh của ciclopropan

Ciclopropan có một số chuyển hóa chất cũng không bền như ciclopropen, ciclopropanon, ciclOpropan trí hoán.

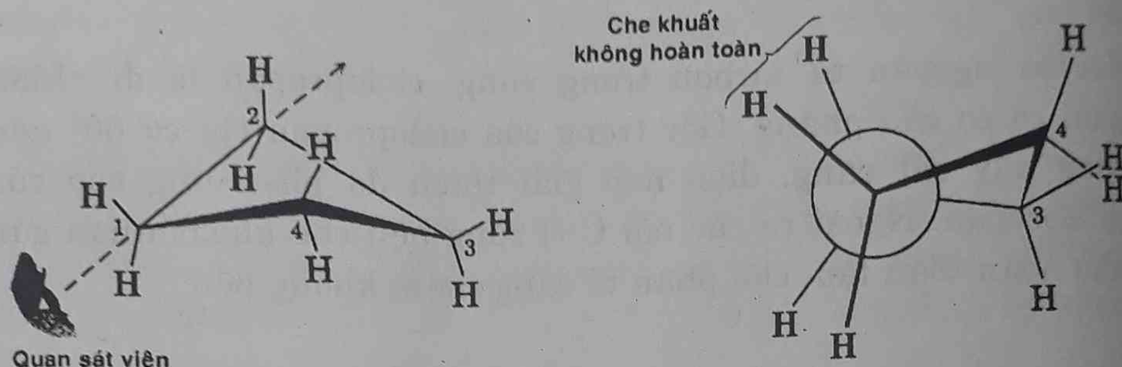
3.2 CICLOBUTAN VÀ DẪN XUẤT

Ciclobutan là một phân tử không phẳng, vì nếu phẳng các hidrogen cùng bên sẽ che khuất nhau và góc trong vòng là 90° rất căng. Do đó, để làm giảm sức căng Baeyer và Pitzer, ciclobutan phải có cấu trạng *ghềnh* gọi là *cấu trạng xếp*.



Hình 3.73: Cấu trạng xếp của ciclobutan

Các nối trong cấu trạng xếp chiếm vị trí xích đạo e hoặc trục a như trong ciclohexan. Sự nghịch chuyển vòng ciclobutan tạo thành đồng phân cấu trạng.

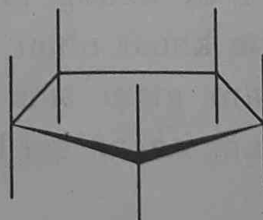


Hình 3.74: Công thức chiếu Newman của ciclobutan

Ciclobuten và ciclobutanon có thể xem như gần phẳng, còn ciclobutadien rất căng.

3.3 CICLOPENTAN VÀ DẪN XUẤT

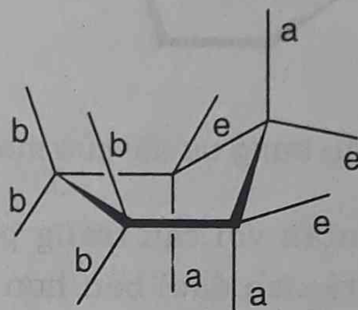
Sức căng góc Baeyer trong ciclopentan không quan trọng, vì ngay khi nó có cơ cấu phẳng thì góc trong là 108° cũng gần như 109,5°. Tuy nhiên lúc đó ciclopentan có năm nhóm metilen che khuất nhau hoàn toàn.



Hình 3.75: Ciclopentan phẳng

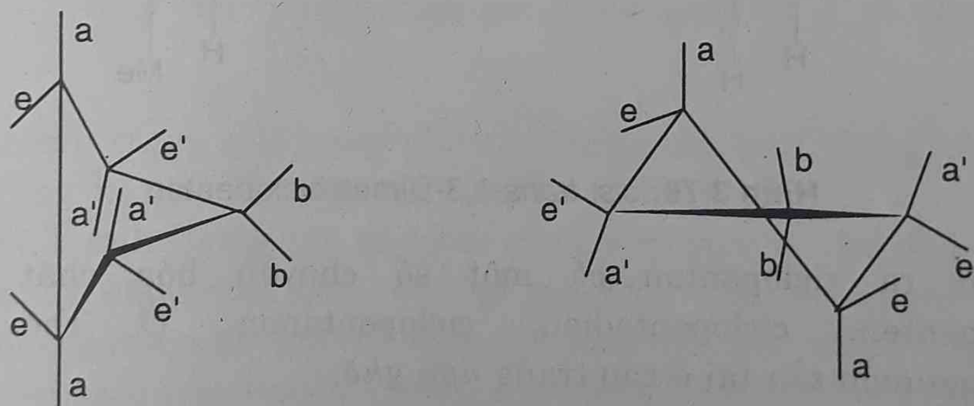
Do đó, để làm giảm sức căng Pitzer vòng ciclopentan phải ghềnh. Ciclopentan có hai loại cấu trạng: cấu trạng *phong bì* và cấu trạng *nửa ghế*

Trong *cấu trạng phong bì*, một nguyên tử carbon nằm ngoài mặt phẳng của bốn nguyên tử còn lại. Khi cân bằng cấu trạng tất cả năm nguyên tử carbon của vòng đều có thể lần lượt chiếm vị trí này. Hiện tượng này gọi là *ngụy chuyển*.



Hình 3.76: Cấu trạng phong bì của ciclopentan

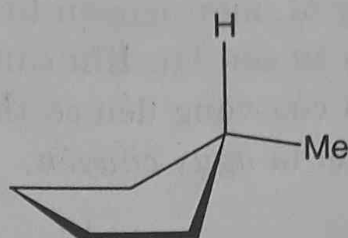
Trong *cấu trạng nửa ghế*, ba nguyên tử của vòng nằm trong mặt phẳng, còn hai nguyên tử còn lại nằm ở hai bên mặt phẳng này.



Hình 3.77: Cấu trạng nửa ghế của ciclopentan (theo hai cách nhìn)

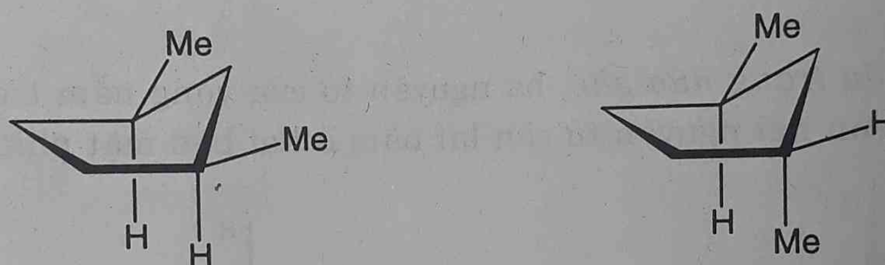
Cấu trạng phong bì và cấu trạng nửa ghế có ba kiểu nối khác nhau: - nối *trục a* và nối *xích đạo e* như trong ciclohexan; - nối *tựa trục a'* và nối *tựa xích đạo e'*; - nối *song thiết diện b* (bisectional) nằm ở hai bên mặt phẳng của vòng một góc 54,7°.

Trong ciclopentan đơn hoán như metilciclopentan cấu trạng phong bì được ưu đãi với nhóm metil xích đạo.



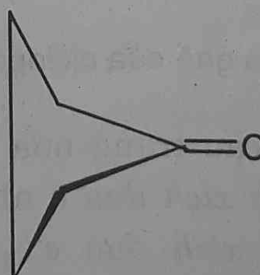
Hình 3.78: Cấu trạng ưu đãi của metilciclopentan

Còn 1,3-dimetilciclopentan với cấu trạng phong bì đồng phân *cis* (hai nhóm metil ở vị trí xích đạo) bền hơn đồng phân *trans* (một trong hai nhóm metil nằm ở vị trí xích đạo).



Hình 3.79: *cis*, *trans*-1,3-Dimetilciclopentan

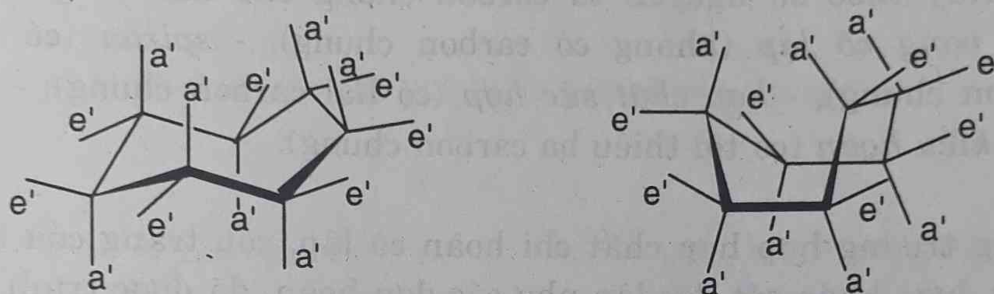
Ngoài ra ciclopentan có một số chuyển hóa chất như: ciclopenten, ciclopentadien, ciclopentanon. Ở thể khí ciclopetanon tồn tại ở cấu trạng *nửa ghế*.



Hình 3.80: Cấu trạng nửa ghế của ciclopentanon

3.4 CICLOHEPTAN VÀ DẪN XUẤT

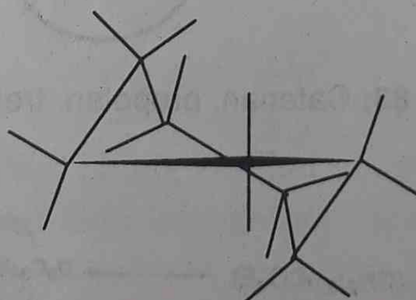
Để giải quyết tất cả những tương tác có trong vòng, cicloheptan có hai kiểu cấu trạng là *cấu trạng ghế* và *cấu trạng tàu*. Nhưng khác với ciclohexan là cả hai cấu trạng này đều mềm dẻo. Rào năng lượng giữa hai cấu trạng này được ước tính là 8,5 kcal/mol.



Hình 3.81: Cấu trạng ghế và tàu của cicloheptan

Các nối trong cicloheptan được gọi là nối *tựa trục a'* và *tựa xích đạo e'*.

Trong cấu trạng ghế cũng như cấu trạng tàu, một tương tác lập thể đáng kể xảy ra giữa các nguyên tử hidrogen gắn tại C3 và C6. Để tránh tương tác này hai cấu trạng ghế và tàu phải biến đổi thành cấu trạng *ghế xoắn* và *tàu xoắn*. Cấu trạng ghế xoắn bền hơn cấu trạng ghế khoảng 2,1 kcal/mol, còn cấu trạng tàu xoắn thì kém bền hơn cấu trạng ghế xoắn khoảng 2,49 kcal/mol.



Hình 3.82: Cấu trạng ghế xoắn của cicloheptan

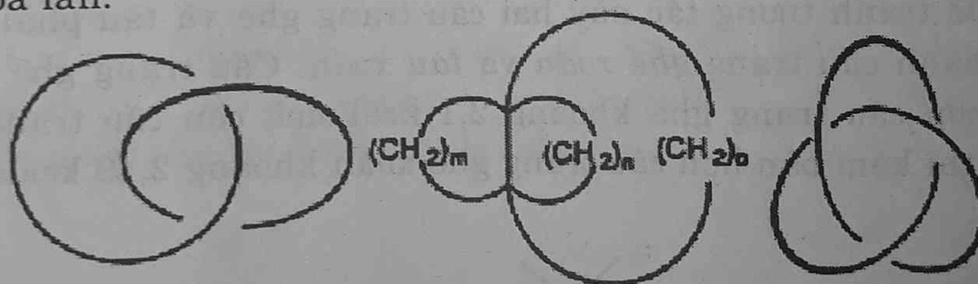
4 CẤU TRẠNG CÁC NHỊ HOÀN

4.1 PHÂN LOẠI

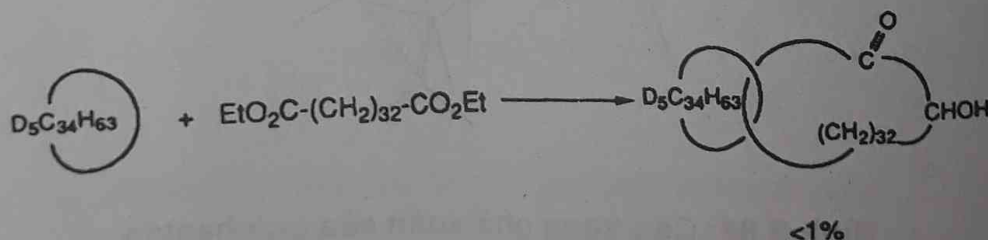
Một cách đơn giản các hợp chất nhị hoàn có thể chia làm bốn loại (tùy theo số nguyên tử carbon chung cho hai vòng):- *hợp chất vòng cô lập* (không có carbon chung); - *spiran* (có một carbon chung); - *hợp chất súc hợp* (có hai carbon chung); - *hợp chất kiều hoàn* (có tối thiểu ba carbon chung).

Trong trường hợp hợp chất chi hoàn cô lập, cấu trạng của từng vòng được khảo sát độc lập như các đơn hoàn, đã được trình bày ở phần trên.

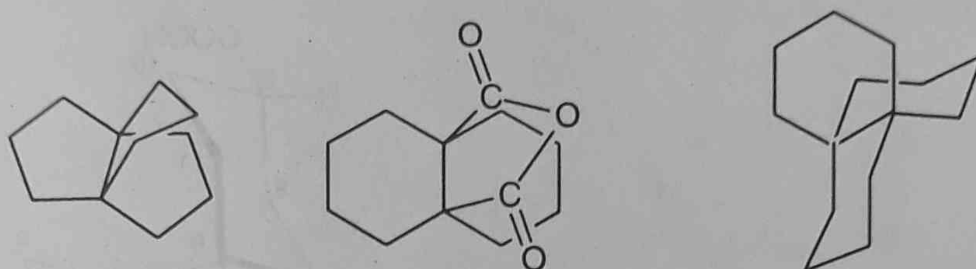
Ngoài ra còn có một số hệ thống chi hoàn đặc biệt: - **catenan**: hợp chất nhị hoàn gồm tối thiểu hai vòng không nối với nhau bởi một nối hóa học, mà sắp xếp lồng vào nhau như hai khoen của của một dây xích; - **propelan**: hợp chất tam hoàn có chung hai carbon; **vòng ba nút** (trefoil knot): hợp chất đơn hoàn xoắn nút ba lần.



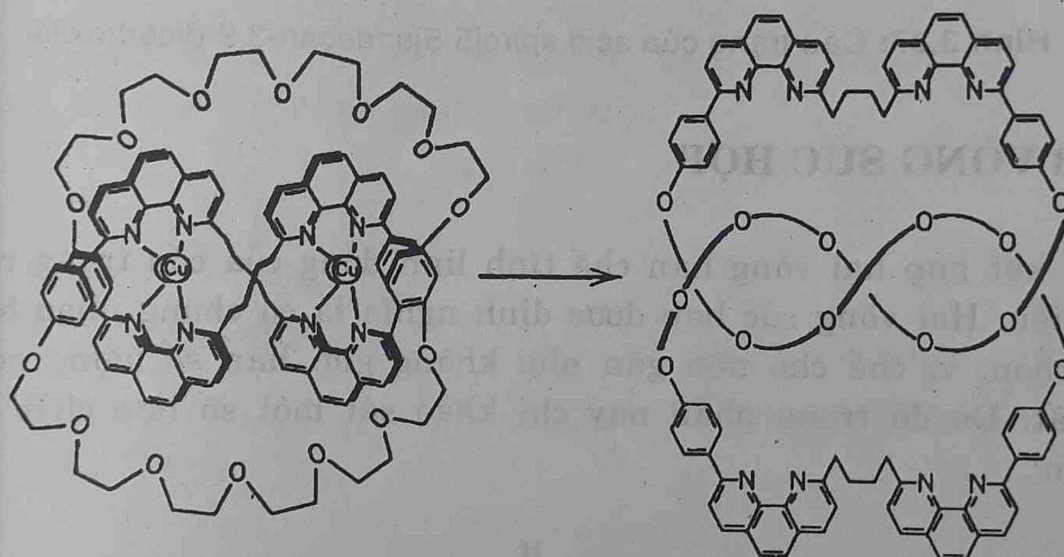
Hình 3.83: Catenan, propelan, trefoil knot



Hình 3.84: Một phương pháp tổng hợp catenan



Hình 3.85: Cơ cấu [3.3.3], [4.4.3] và [4.4.4]propelan.

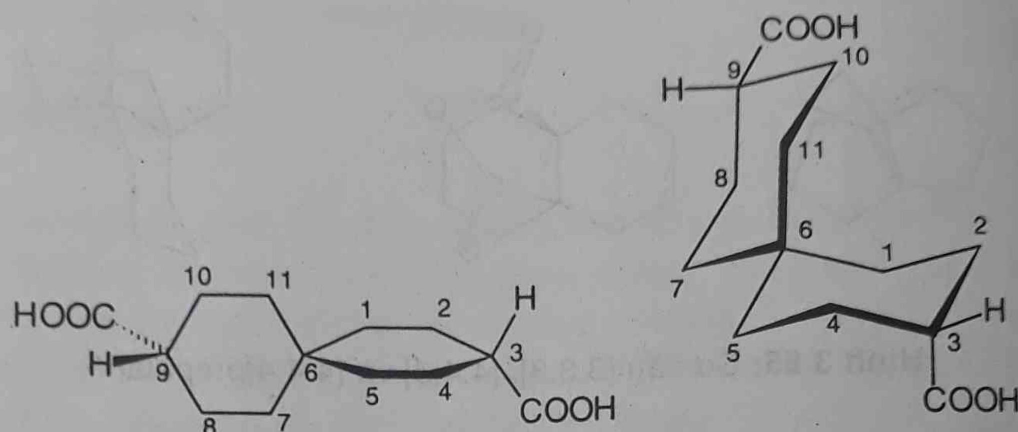


Hình 3.86: Một phương pháp tổng hợp trefoil knot.

4.2 SPIRAN

Vì nguyên tử carbon sp^3 chung cho hai vòng có cơ cấu tứ diện, do đó hai vòng của spiran luôn luôn thẳng góc với nhau.

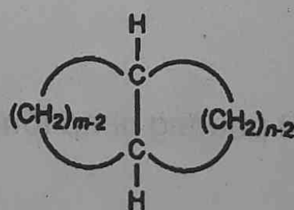
Trong trường hợp hai vòng mang những nhóm trí hoán thích hợp tại những vị trí xác định, phân tử không có tâm đối xứng cũng như mặt phẳng đối xứng, lúc đó phân tử có tính triền quang. Thí dụ acid spiro[5.5]undecan-3,9-dicarboxilic.



Hình 3.87: Cấu trạng của acid spiro[5.5]undecan-3,9-dicarboxilic

4.3 VÒNG SÚC HỢP

Sự kết hợp hai vòng hạn chế tính linh động của cấu trạng rất nhiều. Hai vòng súc hợp được định nghĩa là có chung nhau hai carbon, vì thế cho nên gần như không giới hạn số lượng hợp chất. Do đó trong phần này chỉ khảo sát một số hợp chất cơ bản.



Hình 3.88: Vòng súc hợp

4.3.1 Decalin và chuyển hóa chất

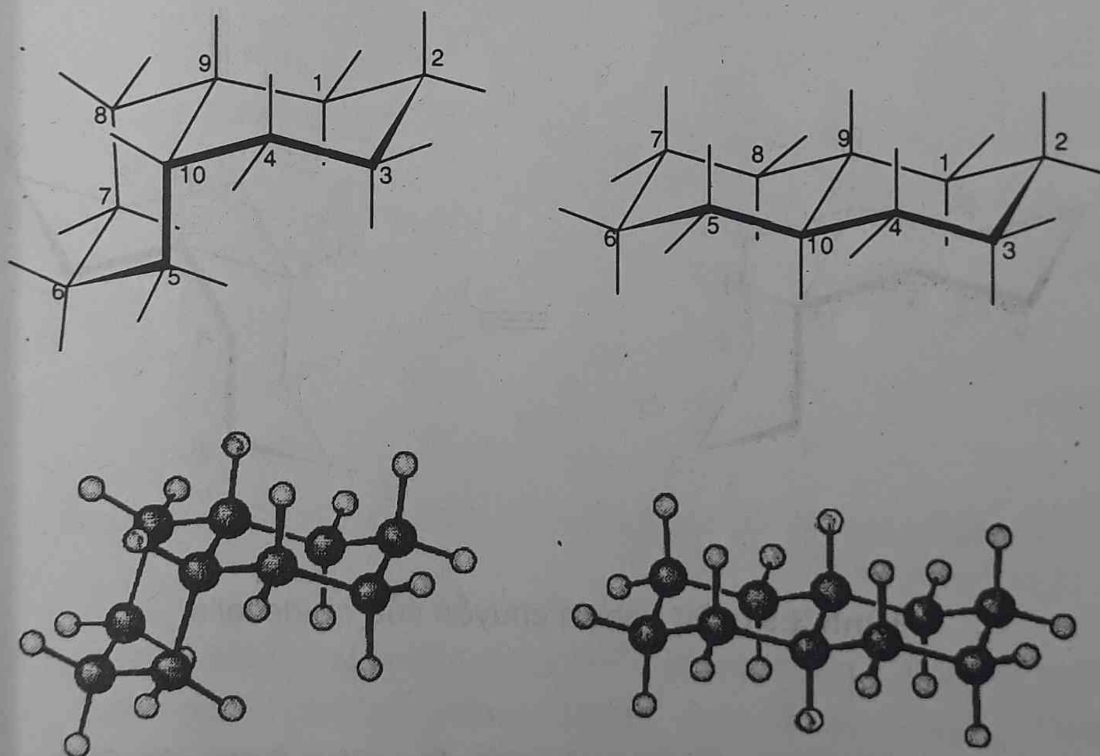
4.3.1.1 *Decalin:* Biciclo[4.4.0]decan là sườn cơ bản của nhiều hợp chất thiên nhiên chủ yếu trong sesquiterpen. Decalin là một hệ thống vòng không căng có thể tồn tại dưới hai dạng *trans* và *cis* tùy theo hai nguyên tử hidrogen gắn tại hai carbon chung C9

và C10, ở cùng một bên hay hai bên mặt phẳng trung bình của phân tử.



Hình 3.89: *cis-* ,*trans*-Decalin

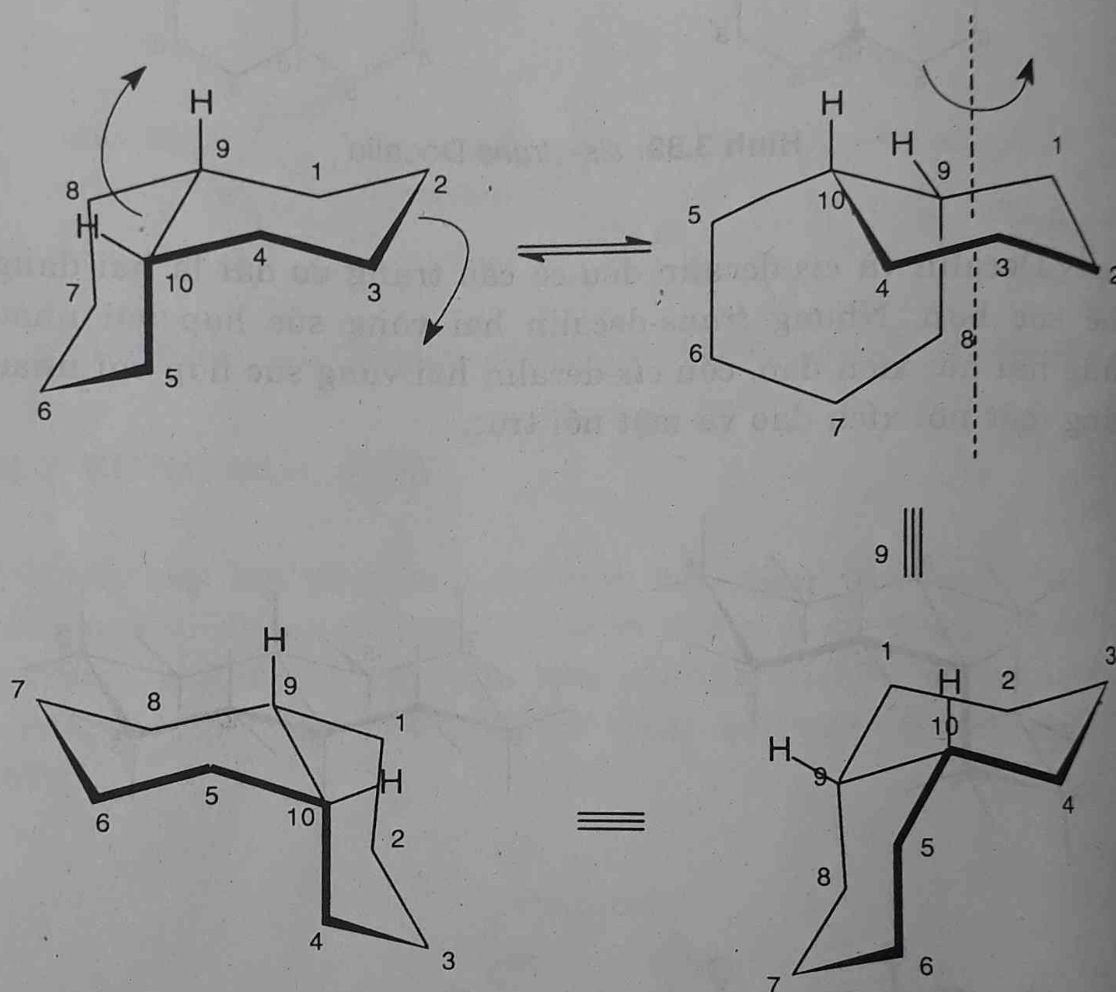
trans-Decalin và *cis*-decalin đều có cấu trạng ưu đãi là hai dạng ghế súc hợp. Nhưng *trans*-decalin hai vòng súc hợp với nhau bằng hai nối xích đạo, còn *cis*-decalin hai vòng súc hợp với nhau bằng một nối xích đạo và một nối trục.



Hình 3.90: Cấu trạng của *cis-* và *trans*-decalin

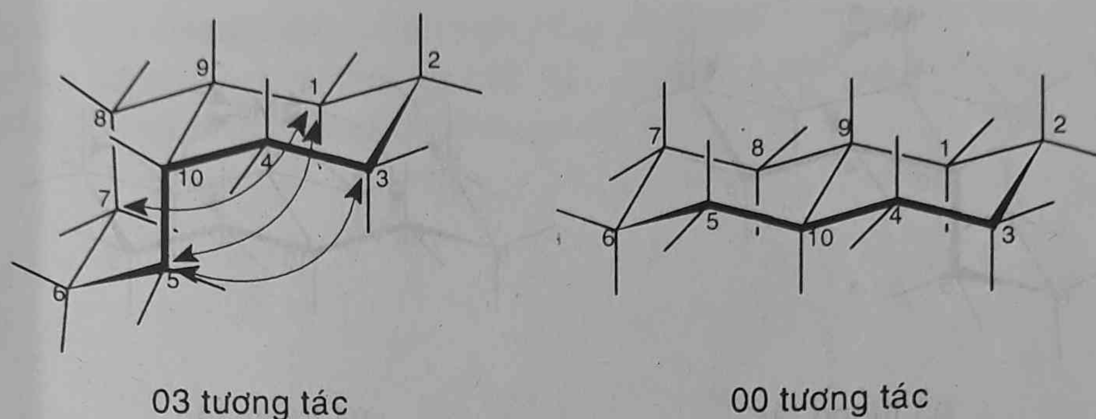
Do đó *trans*-decalin có cơ cấu cứng, còn *cis*-decalin có cơ cấu mềm dẻo.

trans-Decalin không thể nghịch chuyển được và chỉ có một cấu trạng duy nhất, còn *cis*-decalin có thể nghịch chuyển qua lại được như ciclohexan.



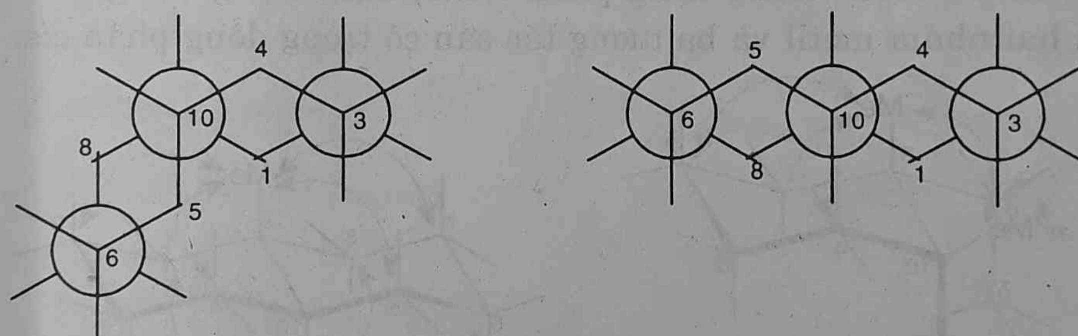
Hình 3.91: Sự nghịch chuyển của *cis*-decalin

Cũng như cilohexan, độ bền của decalin cũng được xác định qua số tương tác butan bán lệch có trong mỗi cấu trạng. Cấu trạng ghế của *cis*-decalin có *ba* tương tác butan bán lệch còn *trans*-decalin thì *không* có. Như vậy *cis*-decalin ít bền hơn *trans*-declin, hiệu số năng lượng giữa hai đồng phân khoảng 2,7 kcal/mol (= 0,9 kcal/mol x 3).



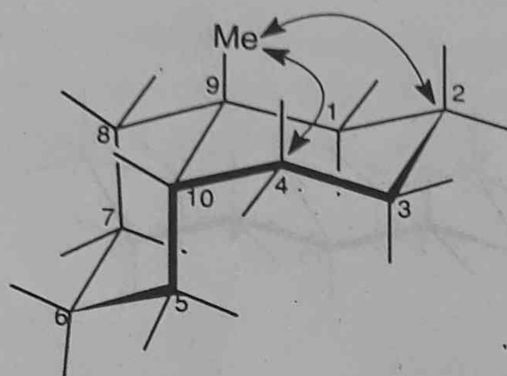
Hình 3.92: Tương tác butan bán lệch trong *cis* và *trans*-decalin

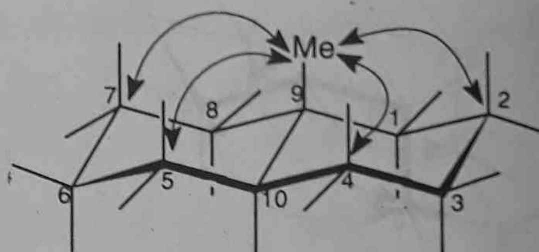
Hai hợp chất *trans*- và *cis*-decalin còn có thể được được biểu diễn bằng hình chiếu Newman như sau:



Hình 3.93: Công thức chiếu Newman của *cis* và *trans*-decalin

4.3.1.2 ***9-Metildecalin*:** Sự thay thế hidrogen tại C9 bằng metil làm thay đổi hiệu số năng lượng hai đồng phân. Trong *trans*-9-metildecalin có bốn tương tác butan bán lệch, còn trong đồng phân *cis* nhóm metil chỉ tạo ra hai tương tác butan bán lệch với ba tương tác sẵn có, tổng cộng là 5 tương tác. Như vậy hiệu số năng lượng giữa hai đồng phân bây giờ chỉ còn 0,9 kcal/mol. Hỗn hợp cân bằng hai đồng phân ở 548°C chứa 55% đồng phân *trans*.



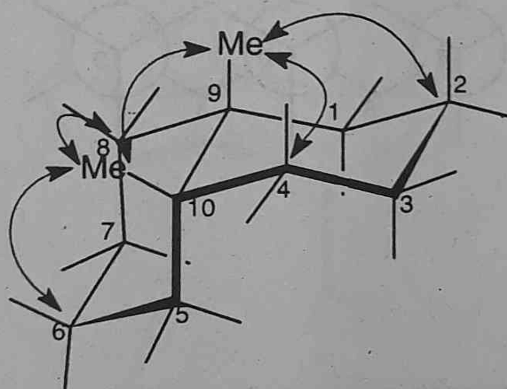


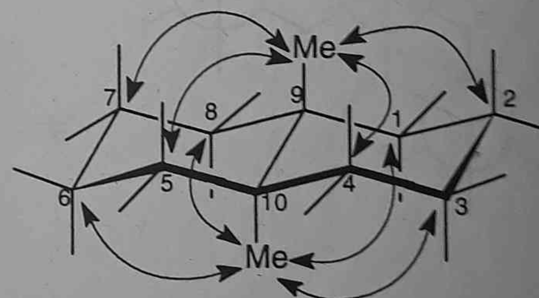
05 tương tác

04 tường tác

Hình 3.94: Cấu trạng của 9-metildecalin

4.3.1.3 ***9,10-Dimetildecalin*:** Hiệu số năng lượng giữa hai đồng phân *trans* và *cis* bằng không, vì mỗi đồng phân đều có giống nhau *tám* tương tác butan bán lệch. Bốn tương tác gây nên bởi mỗi nhóm metil trong đồng phân *trans*; năm tương tác gây nên bởi hai nhóm metil và ba tương tác sẵn có trong đồng phân *cis*.





08 tương tác

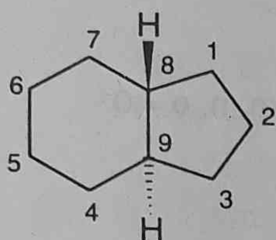
08 tương tác

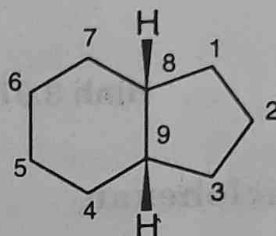
Hình 3.95: Cấu trạng của 9,10-dimetildecalin

4.3.2 Hidrindan

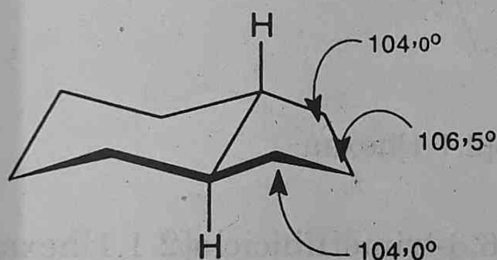
Sự kết hợp một ciclohexan với một ciclopentan tạo nên hai đồng phân *trans*- và *cis*-hidrindan, còn gọi là biciclo[4.3.0]nonan. Tương tự như trong decalin, hai vòng được súc hợp bởi hai nối xích đạo trong đồng phân *trans*, và một nối trục với một nối

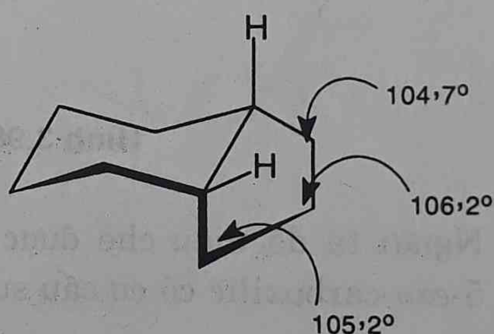
xích đạo trong đồng phân *cis*. Hiệu số năng lượng giữa hai đồng phân này nhỏ hơn trường hợp decalin (0,74 ± 0,52 kcal/mol) với đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis*.





trans- *cis-*

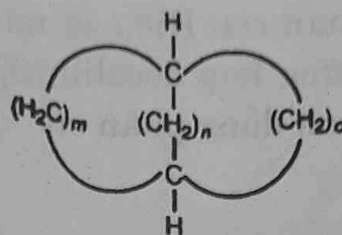




Hình 3.96: Cấu trạng và góc nối trong vòng năm của *trans* và *cis*-hidrindan

4.4 KIỀU HOÀN

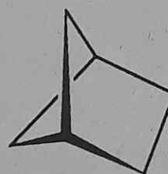
Hai vòng trong hợp chất kiều hoàn có chung nhau *tối thiểu* ba carbon, dây carbon này còn được gọi là *cầu carbon*. Sự hiện diện của cầu carbon này hạn chế tính linh động của các cấu trạng. Sự hạn chế này đôi khi rất lớn và lúc đó ta có một hệ thống vòng *cứng*.



Hình 3.97: Kiểu hoàn với m, n, o ≠ 0

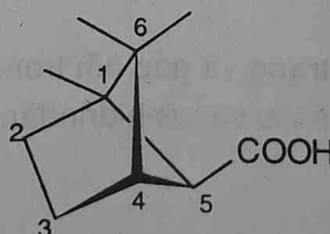
4.4.1 Biciclohexan

Biciclo[2.1.1]hexan là một phân tử đặc biệt căng.



Hình 3.98: Biciclo[2.1.1]hexan

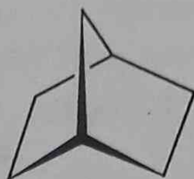
Người ta đã điều chế được acid 1,6,6-trimetilbiciclo[2.1.1]hexan-5-*exo*-carboxilic có cơ cấu sườn carbon nói trên.



Hình 3.99: Acid 1,6,6-trimetilbiciclo[2.1.1]hexan-5-*exo*-carboxilic

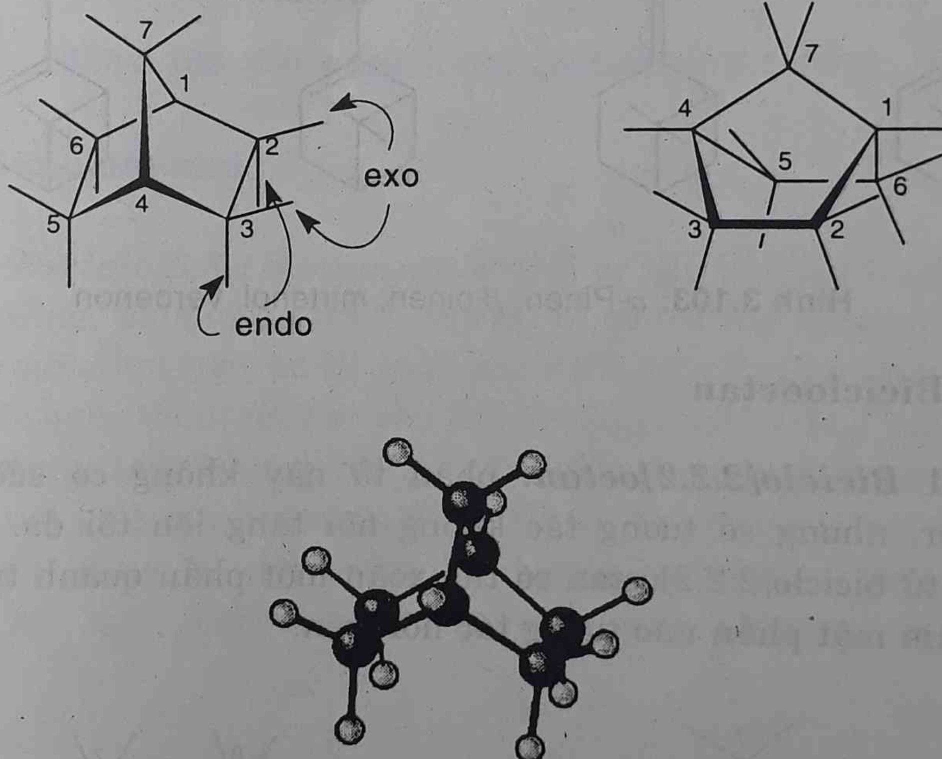
4.4.2 Bicicloheptan

4.4.2.1 *Norbornan*: Biciclo[2.2.1]heptan là một phân tử hoàn toàn cứng rắn thường gặp trong nhiều hợp chất monoterpen như camphor, borneol.



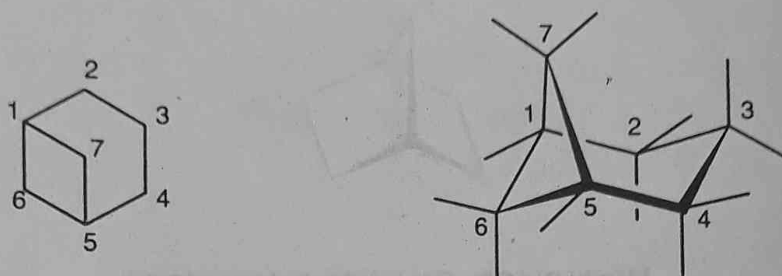
Hình 3.100: Biciclo[2.2.1]heptan

Norbornan có bốn kiểu hidrogen khác nhau: hai hidrogen *đầu cầu* tại C1 và C4; - bốn hidrogen *xích đạo tàu* và bốn hidrogen *trục tàu* tại các C2, C3, C5 và C6 được chia ra làm hai loại *exo* và *endo*.



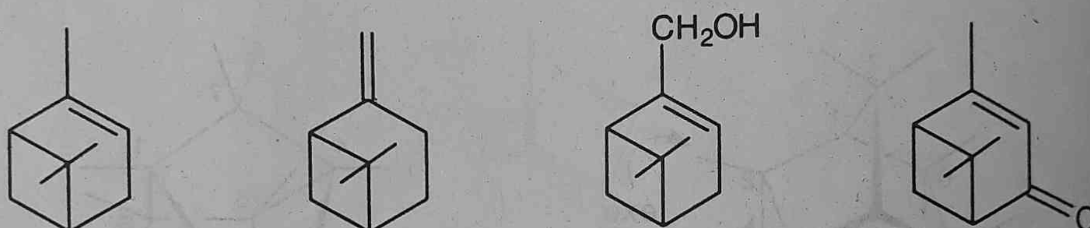
Hình 3.101: Cấu trạng của norbornan

4.4.2.2 ***Biciclo[3.1.1]heptan***: còn gọi là *pinan*, sự hiện diện của một vòng bốn nguyên tử rất căng đưa đến độ phản ứng cao của những hợp chất có loại sườn carbon này.



Hình 3.102: Cấu trạng của biciclo[3.1.1]heptan

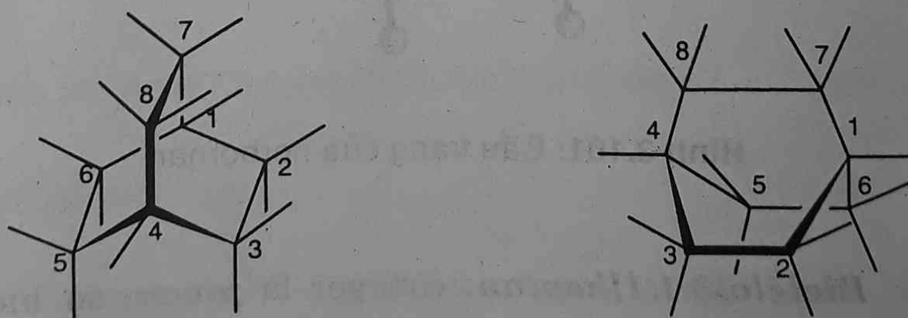
Trong tự nhiên một số monoterpen, chiếm thành phần quan trọng trong nhiều tinh dầu, có sườn pinan như: α-pinen, β-pinen, mirtenol, verbenon ...



Hình 3.103: α-Pinen, β-pinen, mirtenol, verbenon

4.4.3 Biciclooctan

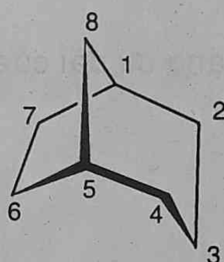
4.4.3.1 ***Biciclo[2.2.2]octan***: phân tử này không có sức căng Baeyer, nhưng số tương tác không nối tăng lên tối đa. Do đó phân tử biciclo[2.2.2]octan có thể xoắn một phần quanh trục 1,4 để giảm một phần nào tương tác nói trên.



Hình 3.104: Cấu trạng của biciclo[2.2.2]octan (nhìn thẳng, nhìn bên)

Sự khác biệt giữa norbonan và biciclo[2.2.2]nonan là tính đối xứng cao của phân tử thứ nhì nên trong trường hợp này nếu có một nhóm trí hoán nằm ở carbon C2 hai nối *endo* và *exo* sẽ tương đương với nhau.

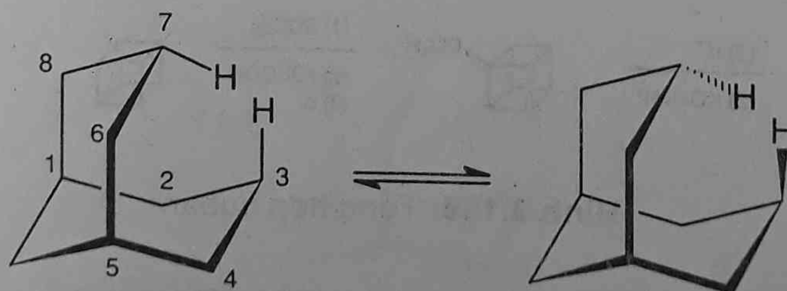
4.4.3.2 ***Biciclo[3.2.1]octan*:** vòng sáu carbon trong cấu trạng ưu đãi có cấu trạng ghế.



Hình 3.105: Cấu trạng ưu đãi của biciclo[3.2.1]octan

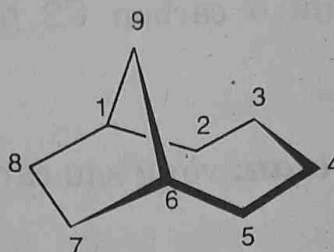
4.4.4 Biciclononan

4.4.4.1 ***Biciclo[3.3.1]nonan*:** có thể có cơ cấu hai cấu trạng ghế không căng, nhưng cấu trạng này lại bị một tương tác không nối rất lớn giữa hai nguyên tử hidrogen ở C3 và C7. Cho nên người ta có đề nghị thêm một cơ cấu thứ hai là có một trong hai vòng ở cấu trạng tàu. Nhưng cơ cấu này lại xuất hiện các tương tác không nối giữa các hidrogen ở C7, C2 và C4. Kết quả vật lý cho thấy cấu trạng ưu đãi là cấu trạng có hai vòng ở dạng ghế nhưng hơi xoắn ngược chiều nhau để tránh tương tác 3-7 nói trên.



Hình 3.106: Cấu trạng ưu đãi của biciclo[3.3.1]nonan

4.4.4.2 *Biciclo[4.2.1]nonan*: cơ cấu bao gồm một vòng bảy với một vòng năm carbon.



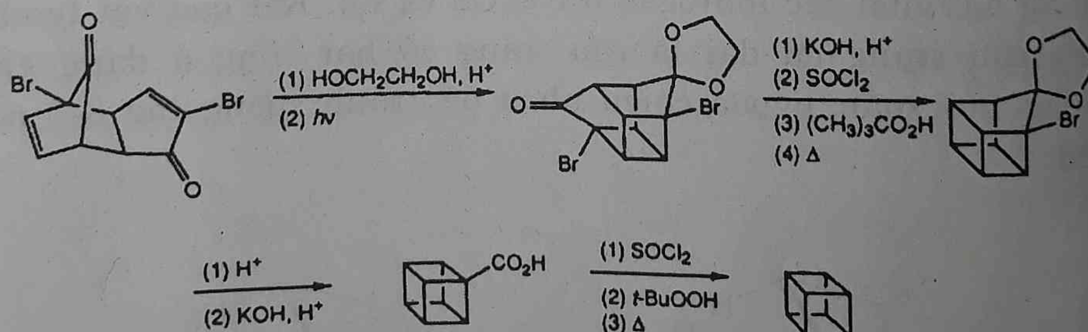
Hình 3.107: Cấu trạng ưu đãi của biciclo[4.2.1]nonan

5 HỢP CHẤT LỒNG

Trong phần này chúng ta tìm hiểu hóa học lập thể một số hợp chất đa diện, hợp chất lồng (polihedron, caged ring). Những hợp chất được chọn trình bày ở đây là một số hợp chất có độ đối xứng cao (Platonic solids). Cơ cấu của chúng thường cứng rắn nên không có cấu trạng.

5.1 CUBAN

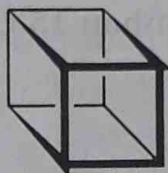
Cuban, C_8H_8, được tổng hợp theo qui trình sau đây (1964):



Hình 3.108: Tổng hợp cuban

Phổ NMR của cuban rất đơn giản (phổ ^1H có một mũi hấp thu tại 4,04 ppm, phổ ^{13}C có một mũi hấp thu tại 47,3 ppm). Cơ cấu

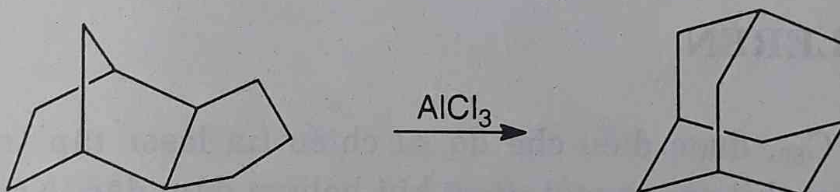
được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử (1985) cho thấy chiều dài nối C-C là 157,5 pm hơi dài hơn trong ciclobutan. Góc nối C-C-H là 123-127°.



Hình 3.109: Cơ cấu cuban

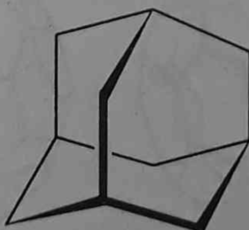
5.2 ADAMANTAN

Adamantan, $C_{10}H_{16}$, tìm thấy trong dầu mỏ Tiệp Khắc vào năm 1933, sau đó được tổng hợp theo qui trình sau:



Hình 3.110: Điều chế adamantan

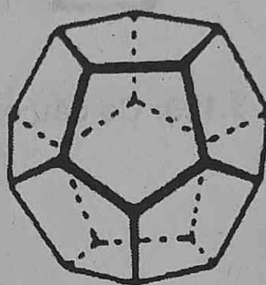
Cơ cấu của adamantan cho thấy dường như nó không có sức căng. Nhưng trên thực tế nó hơi căng hơn ciclohexan vì tất cả các góc C-C-C đều bằng 111,4° trong khi đó với ciclohexan là 109,5°. Độ dài các nối đều là 154 pm.



Hình 3.111: Cơ cấu adamantan

5.3 DODECAHEDRAN

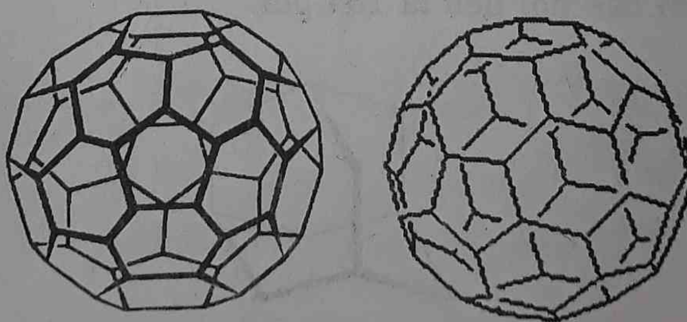
Dodecahedran, $C_{20}H_{20}$, qui trình điều chế hợp chất này rất phức tạp (1989): Cơ cấu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, tất cả nối C-C đều bằng nhau 153,5 - 154,1 pm, góc nối C-C-C bằng 108°.



Hình 3.112: Cơ cấu dodecahedran

5.4 FULEREN

Fuleren, C_{60}, được điều chế do sự chiếu tia laser tập trung làm bốc hơi graphit trong một dòng khí helium đậm đặc (Kroto, Curl, Smalley 1985. Giải thưởng Nobel 1996). Còn gọi là Buckminsterfullerene, để kỷ niệm kiến trúc sư Buckminster Fuller, người đầu tiên sáng tạo ra cơ cấu này. Hợp chất là một khối cầu giống như một trái banh có 32 mặt, gồm 20 mặt vòng 6 hương phương và 12 mặt vòng 5.



Hình 3.113: Cơ cấu fuleren C_{60}

Nhiễu xạ tia X (1991) trên fuleren C_{60} cho biết nối C-C trong phân tử có hai loại chiều dài là 139 pm (giữa các vòng sáu) và 143 pm (giữa các vòng năm và vòng sáu).

Ngoài ra, sau này người ta còn điều chế được thêm các dẫn xuất fuleren khác như: C_{70} (1990), C_{76} (1993), C_{78} (1992). Nhưng hiện nay giá thành của fuleren C_{60} còn rất đắt (0,5 g giá khoảng 250 USD, Catalog Aldrich 2001).



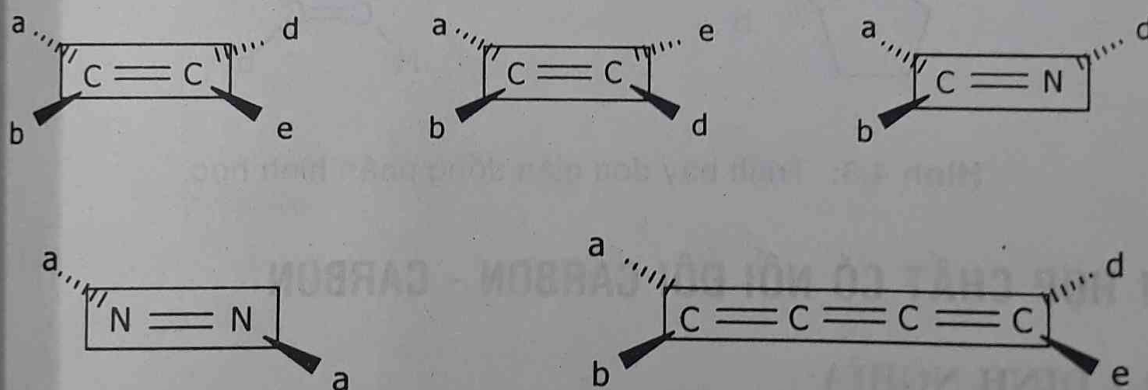


CHƯƠNG BỐN

ĐỒNG PHÂN HÌNH HỌC

Đồng phân hình học là đồng phân lập thể hiện diện trong các hợp chất có nối đôi và ciclan, trước kia còn gọi là đồng phân *cis-trans*. Hai nguyên tử hoặc nhóm được gọi là *cis* hoặc *trans* đối với nhau khi chúng ở cùng một bên hoặc hai bên *mặt phẳng qui chiếu*.

Trong trường hợp nối đôi, mặt phẳng qui chiếu là mặt phẳng đi ngang qua hai nguyên tử của nối đôi và thẳng góc với mặt phẳng sp^2.

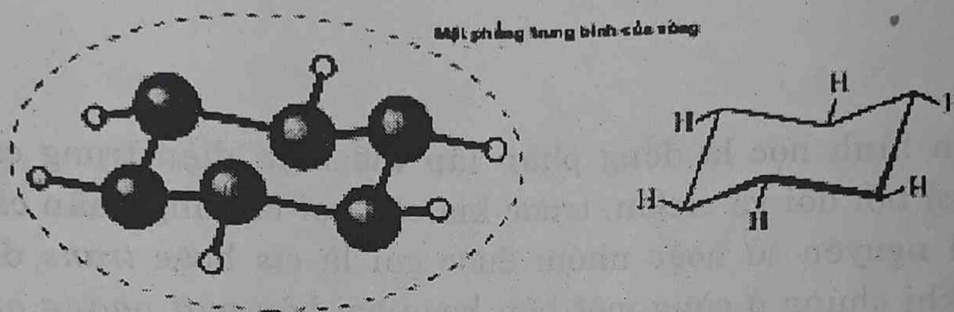


Hình 4.1: Mặt phẳng qui chiếu trong trường hợp nối đôi.

Trong trường hợp ciclan, mặt phẳng qui chiếu là mặt phẳng trung bình của vòng trong **Hình 4.2**.

Để tiện mô tả các đồng phân, trong trường hợp nối đôi người ta chọn mặt giấy là mặt phẳng chứa nối đôi và mặt phẳng qui chiếu là mặt phẳng thẳng góc với mặt giấy; còn trong trường

hợp ciclan người ta có thể sử dụng vòng phẳng và mặt phẳng qui chiếu là mặt phẳng tờ giấy, các nối được trình bày theo quy ước *trên-dưới* đối với mặt phẳng này, **Hình 4.3**.



Hình 4.2: Mặt phẳng qui chiếu trong trường hợp ciclan

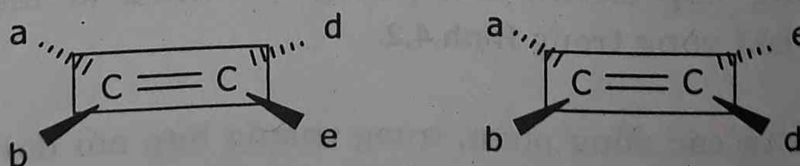


Hình 4.3: Trình bày đơn giản đồng phân hình học.

1 HỢP CHẤT CÓ NỐI ĐÔI CARBON - CARBON

1.1 ĐỊNH NGHĨA

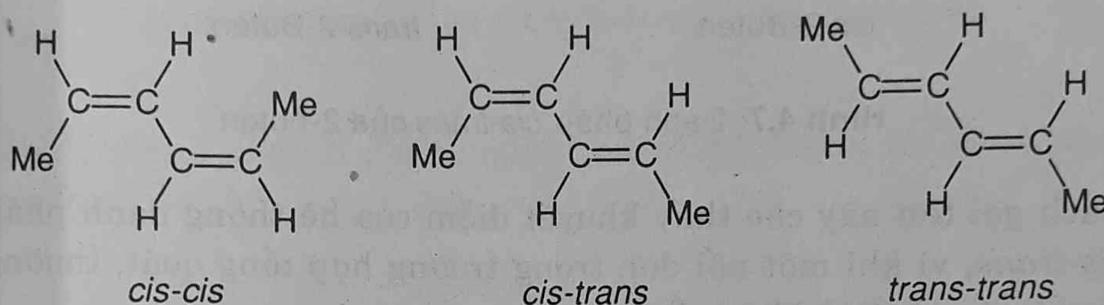
Với một alken Cab = Cde, với điều kiện a≠b và d≠e, chỉ có hai cách sắp xếp trong không gian tạo ra hai đồng phân hình học.



Hình 4.4: Đồng phân hình học nối đôi C=C

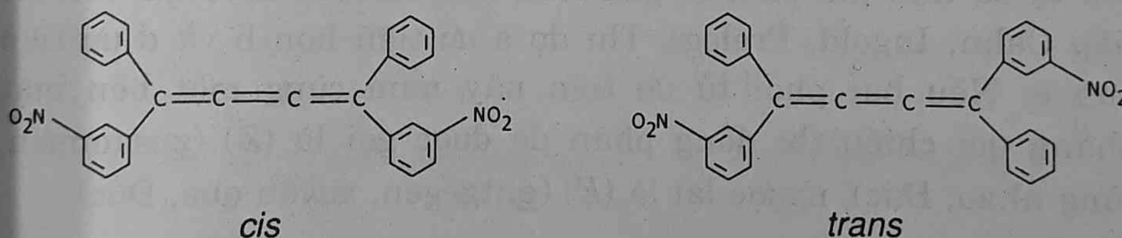
Tổng quát, một phân tử có n nối đôi, tổng số đồng phân tối đa sẽ là 2^n. Tổng số đồng phân này giảm đi trong các trường hợp: - nhóm trí hoán giống nhau; - nối đôi kế cận (lũy tích).

Thí dụ trong 2,4-hexadien có hai nối đôi nhưng chỉ có ba đồng phân hình học:



Hình 4.5: Các đồng phân hình học của 2,4-hexadien

và trong 1,4-diphenil-1,4-di(*m*-nitrophenil)butatrien có ba nối đôi nhưng chỉ có hai đồng phân:



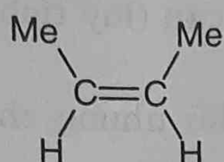
Hình 4.6: Đồng phân hình học của 1,4-diphenil-1,4-di(*m*-nitrophenil)butatrien

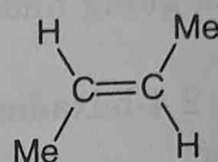
1.2 DANH PHÁP

1.2.1 Danh pháp *cis-trans*

Hệ thống danh pháp *cis-trans* đòi hỏi hai carbon của nối đôi mỗi carbon phải mang một phối tử giống nhau. Hợp chất được gọi là

cis- khi hai phối tử này ở cùng bên mặt phẳng qui chiếu, và *trans*- khi có sự sắp xếp ngược lại. Thí dụ *cis*- và *trans*-2-buten.





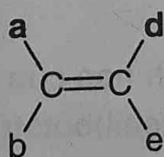
cis-2-Buten *trans*-2-Buten

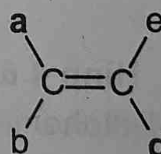
Hình 4.7: Danh pháp *cis-trans* của 2-buten

Cách gọi tên này cho thấy khuyết điểm của hệ thống danh pháp *cis-trans*, vì khi một nối đôi, trong trường hợp tổng quát, thường mang các phối tử khác nhau.

1.2.2 Danh pháp *E-Z*

Hệ thống danh pháp *E-Z* khắc phục được nhược điểm của danh pháp *cis-trans*. Trong cách gọi tên này, đầu tiên người ta sắp thứ tự ưu tiên hai phối tử gắn trên mỗi carbon (theo qui tắc nối tiếp Cahn, Ingold, Prelog). Thí dụ a ưu tiên hơn b và d ưu tiên hơn e. Nếu hai phối tử ưu tiên này nằm cùng một bên mặt phẳng qui chiếu thì đồng phân đó được gọi là (*Z*) (<u>z</u>usammen, cùng nhau, Đức), ngược lại là (*E*) (<u>e</u>ntgegen, xuyên qua, Đức).

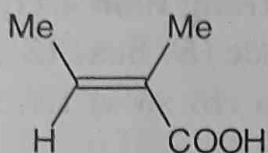


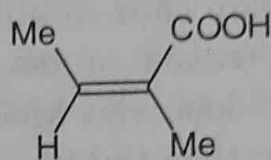


Z *E*

Hình 4.8: Danh pháp *E-Z*

Thí dụ với acid 2-metil-2-butenoic, hai phối tử ưu tiên trên mỗi carbon nối đôi là -COOH và -Me, sự sắp xếp hai phối tử này đưa đến hai đồng phân hình học như sau:

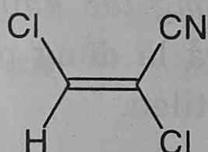


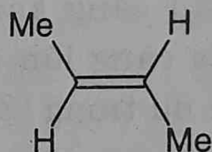


Acid (*E*)-2-metil-2-butenoic   Acid (*Z*)-2-metil-2-butenoic

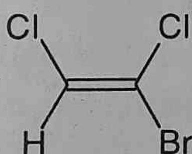
Hình 4.9: Danh pháp *E-Z* của acid 2-metil-2-butenoic

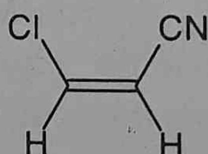
Do đó, danh pháp *E-Z* không bắt buộc phải trùng với danh pháp *cis-trans*.





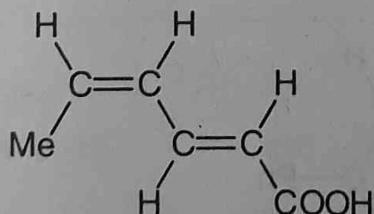
(*E*)-2,3-Dicloroacrilonitril   (*E*)-2-Buten

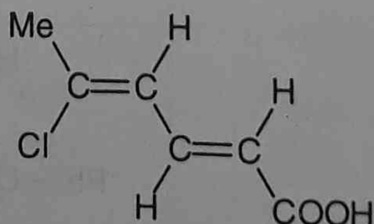




(*E*)-1-Bromo-1,2-dicloroetilen   (*Z*)-3-Cloroacrilonitril

Hình 4.10: Một số thí dụ về danh pháp *E-Z*





Acid (2*E*,4*Z*)-2,4-hexadienoic   Acid (*E*,*Z*)-5-cloro-2,4-hexadienoic

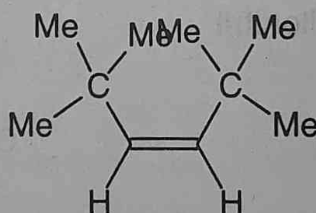
Hình 4.11: Danh pháp *E-Z* trong trường hợp nhiều nối đôi

Với những hợp chất có nhiều nối đôi, trong **Hình 4.11**, một chỉ số vị trí chỉ vị trí của nối đôi được đặt trước (E) hoặc (Z), hoặc danh pháp (E, Z) được viết không kèm theo chỉ số vị trí, nhưng hiểu ngầm là sắp theo thứ tự.

1.3 TÍNH BỀN TƯƠNG ĐỐI

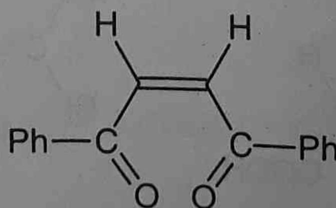
Thông thường đồng phân *trans* của các alcen bền hơn đồng phân *cis*, Thí dụ trong (E)-2-buten hai nhóm metil ở xa nhau còn trong (Z)-2-buten hai nhóm này ở gần nhau nên xô đẩy nhau.

Nhóm trí hoán càng kềnh càng, sự *tương tác không nối* trong đồng phân *cis* càng lớn đưa đến kết quả là đồng phân *cis* càng kém bền. Thí dụ trong (Z)-1,2-di-*t*-butiletilen.



Hình 4.12: Tương tác lập thể giữa hai nhóm *t*-butil.

Sự tương tác không nối này có thể là một *tương tác lưỡng cực* giữa hai nhóm carbonil như trong (Z)-dibenzoiletilen.



Hình 4.13: Tương tác lưỡng cực giữa hai nhóm carbonil.

Thông thường đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis*, tuy nhiên đồng phân *trans* có thể chuyển thành đồng phân *cis* dưới sự chiếu xạ tử ngoại. Thí dụ sự chiếu xạ tia tử ngoại đã biến đổi (*E*)-stilben thành (*Z*)-stilben.

1.4 XÁC ĐỊNH CẤU HÌNH

Phương pháp sắc ký là phương pháp rất tốt để cô lập cũng như để xác định các đồng phân *cis-trans*.

1.4.1 Phương pháp vật lý

Dựa trên các hằng số vật lý như: điểm chảy, điểm sôi, tỉ trọng, chỉ số khúc xạ, độ hòa tan, thiêu nhiệt, nhiệt hidrogen hóa, momen lưỡng cực, ...

Tổng quát, đồng phân *trans* có điểm chảy cao hơn đồng phân *cis* tương ứng. Điều này có thể giải thích là đồng phân *trans* có cơ cấu đối xứng, cho một hệ thống tinh thể chặt chẽ hơn đồng phân *cis*. Ngược lại độ hòa tan, thiêu nhiệt, nhiệt hidrogen hóa của đồng phân *trans* thường thấp hơn đồng phân *cis* tương ứng.

Bảng 4.1: Điểm chảy, thiêu nhiệt và độ hòa tan trong nước của một số đồng phân *cis-trans*.

Hợp chất	Điểm chảy (°C)	Thiêu nhiệt (kcal/mol)	Độ hòa tan (g/100ml H_2O/25°C)
Acid maleic (*Z*)	130	327	78,8
Acid fumaric (*E*)	287	320	0,7
Acid citraconic (*Z*)	91	482	-
Acid mesaconic(*E*)	202	478	-

Acid isocrotonic(*Z*) Acid crotonic (*E*)	15 72	486 478	40,0 8,3
Acid (*Z*)-cinamic Acid (*E*)-cinamic	68 133	1047 1040	4,4 0,1
(*Z*)-Stilben (*E*)-Stilben	6 125	1769 1759	- -
(*Z*)-4-Nitrostilben (*E*)-4-Nitrostilben	61 157	1723 1716	- -

Bảng 4.2: Nhiệt hidrogen hóa một số đồng phân *cis-trans*.

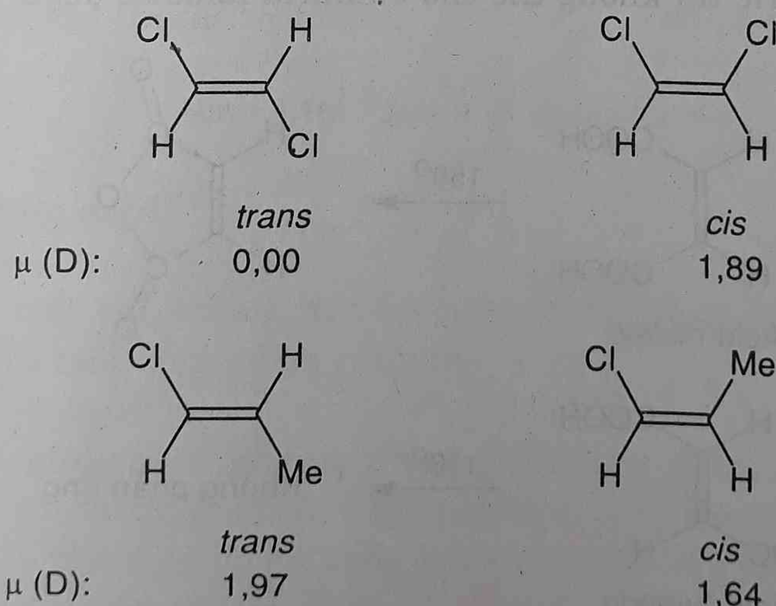
Hợp chất	**Nhiệt hidrogen hóa (kcal/mol)**
(*E*)-2-Buten (*Z*)-2-Buten	27,62 28,57
(*E*)-Cinamat metil (*Z*)-Cinamat metil	24,18 28,19
Fumarat dietil Maleat dietil	29,30 33,52

Còn điểm sôi, tỉ trọng, chỉ số khúc xạ của đồng phân *trans* thì thường ngược lại, thấp hơn đồng phân *cis* tương ứng.

Bảng 4.3: Điểm sôi, tỉ trọng và chỉ số khúc xạ đồng phân *cis-trans*.

Hợp chất	Cấu hình	Điểm sôi (°C)	Tỉ trọng d_4^{20}	Chỉ số khúc xạ n_D^{20}
Cl-CH=CH-Cl	Z	60	1,2835	1,4486
	E	48	1,2565	1,4454
EtOOC-CH=CH-COOEt	Z	223	1,0670	1,4415
	E	218	1,0520	1,4411

Momen lưỡng cực: - nếu hai nguyên tử carbon của nối đôi mang hai phối tử giống nhau, CHA=CHA, momen lưỡng cực của dạng *trans* bằng không, còn dạng *cis* có trị số xác định; - trong trường hợp hai phối tử khác nhau, CHA=CHB momen lưỡng cực của dạng *trans* không bằng không, nhưng bao giờ cũng nhỏ hơn dạng *cis*; - nếu một phối tử nhả điện tử, phối tử kia hút điện tử, lưỡng cực trong dạng *trans* sẽ tăng lên; - với các phối tử phức tạp hơn sự tiên đoán momen lưỡng cực trở nên rất khó khăn.



Hình 4.14: Momen lưỡng cực một số đồng phân *cis-trans*

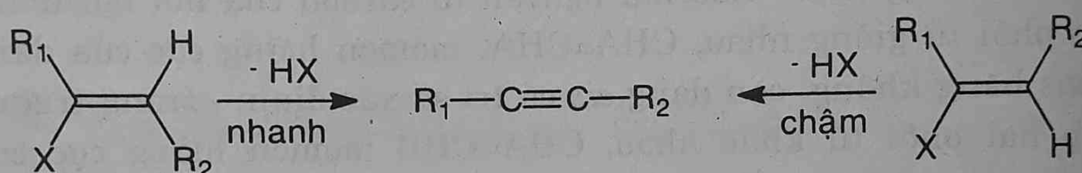
1.4.2 Phương pháp hóa học

Có thể dựa trên vận tốc phản ứng, cơ cấu sản phẩm, ... để xác định cơ cấu lập thể của chất nền. Thí dụ:

- Trong các alken dạng R - CH = CH - R', đồng phân *Z* cho phản ứng hidrogen hóa, xúc tác paladium, nhanh hơn đồng phân *E*.

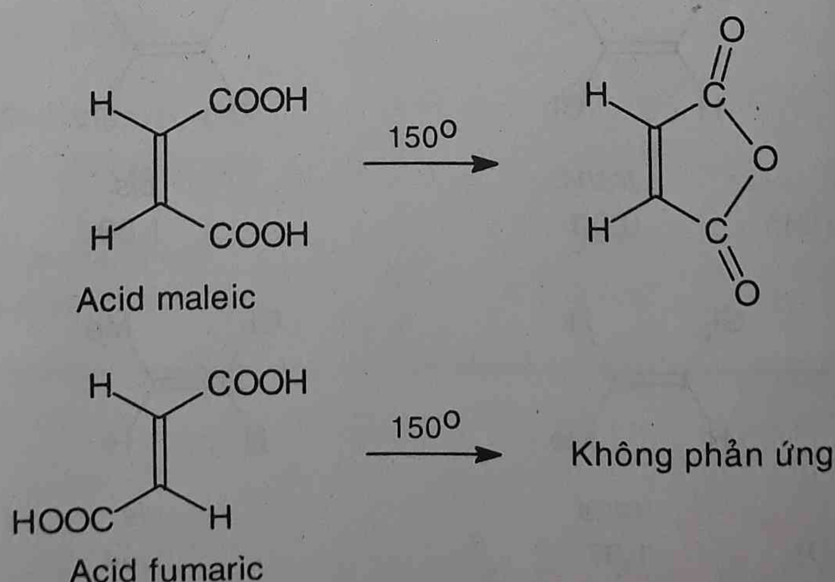
- Acid (*Z*)-2-metilcrotonic (acid tiglic) cho phản ứng ester hóa nhanh hơn acid (*E*)-2-metilcrotonic (acid angelic).

- Sự khử halogenur hidrogen hai nhóm halogen và hidrogen ở vị trí *trans* xảy ra nhanh hơn khi chúng ở vị trí *cis*.



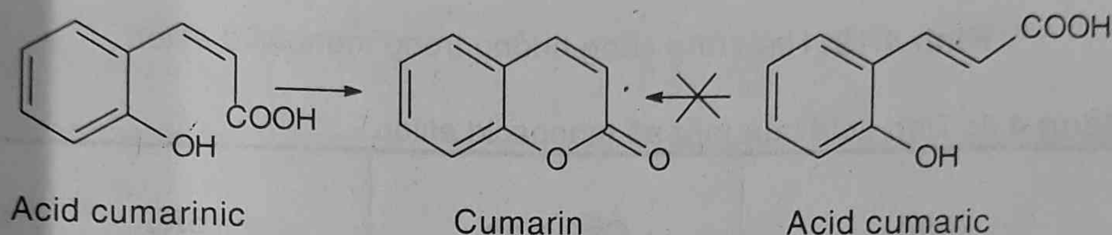
Hình 4.15: Sự khử hidracid

- Acid maleic chuyển hóa thành anhidrid tương ứng rất dễ dàng, còn acid fumaric thì không thể cho anhidrid fumaric được.



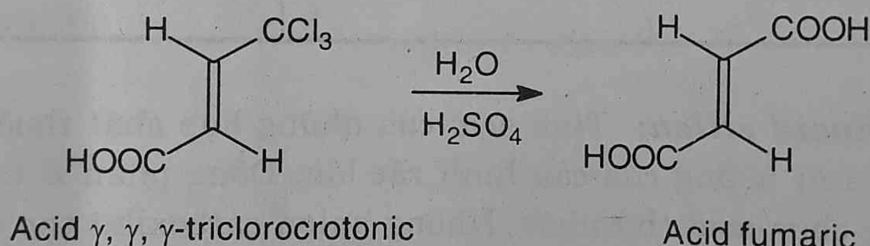
Hình 4.16: Sự chuyển hóa acid maleic, fumaric thành anhidrid acid

- Phản ứng Perkin giữa salicilaldehid và anhidrid acetic sản xuất hai đồng phân acid *o*-hidroxicinamic. Đồng phân *cis* (acid cumarinic) cho phản ứng hoàn hóa tự nhiên thành lacton tương ứng còn đồng phân *trans* (acid cumaric) thì không cho phản ứng.



Hình 4.17: Phản ứng hoàn hóa nội phân tử

- Trong những phản ứng không làm thay đổi cơ cấu chất nền (lưu trí cấu hình), cấu hình của một hợp chất có thể biết được qua cấu hình chuyển hóa chất của nó.

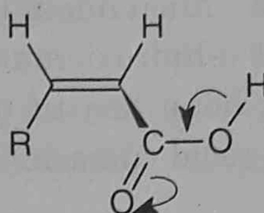


Hình 4.18: Phản ứng lưu trí cấu hình

1.4.3 Lực acid

Trong một vài trường hợp lực acid có thể dùng để xác định cấu hình của một đồng phân hình học.

1.4.3.1 ***Monoacid etilen*:** Thường thì đồng phân *Z* có tính acid mạnh hơn đồng phân *E*. Việc này được giải thích là trong đồng phân *Z*, nhóm trí hoán cùng bên với nhóm -COOH làm cản trở sự cộng hưởng của hệ thống C=C-C=O tiếp cách, việc này làm cho nhóm carbonil tự do hơn trong việc hỗ trợ tính acid.

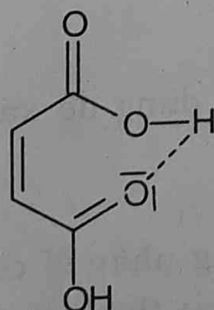


Hình 4.19: Hiệu ứng cộng hưởng trong monoacid etilen

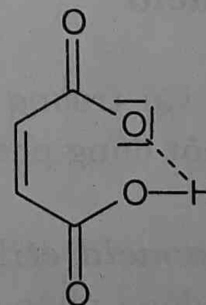
Bảng 4.4: Tính acid của một số monoacid etilen.

Acid	Cấu hình	pK_a
Acid isocrotonic	*Z*	4,42
Acid crotonic	*E*	4,70
Acid alocinamic	*Z*	3,93
Acid cinamic	*E*	4,50

1.4.3.2 *Diacid etilen*: Tính acid của những hợp chất thuộc loại này chịu ảnh hưởng của cấu hình rất lớn. Đồng phân *Z* tán trợ sự giải ly chức acid thứ nhất. Nhưng anion carboxilat tạo thành sau khi giải ly proton thứ nhất, lại làm cản trở sự giải ly proton thứ nhì. Trong khi đó các ảnh hưởng này không xảy ra với đồng phân *E*.



Chức acid thứ nhất



Chức acid thứ hai

Hình 4.20: Tính acid của diacid etilen

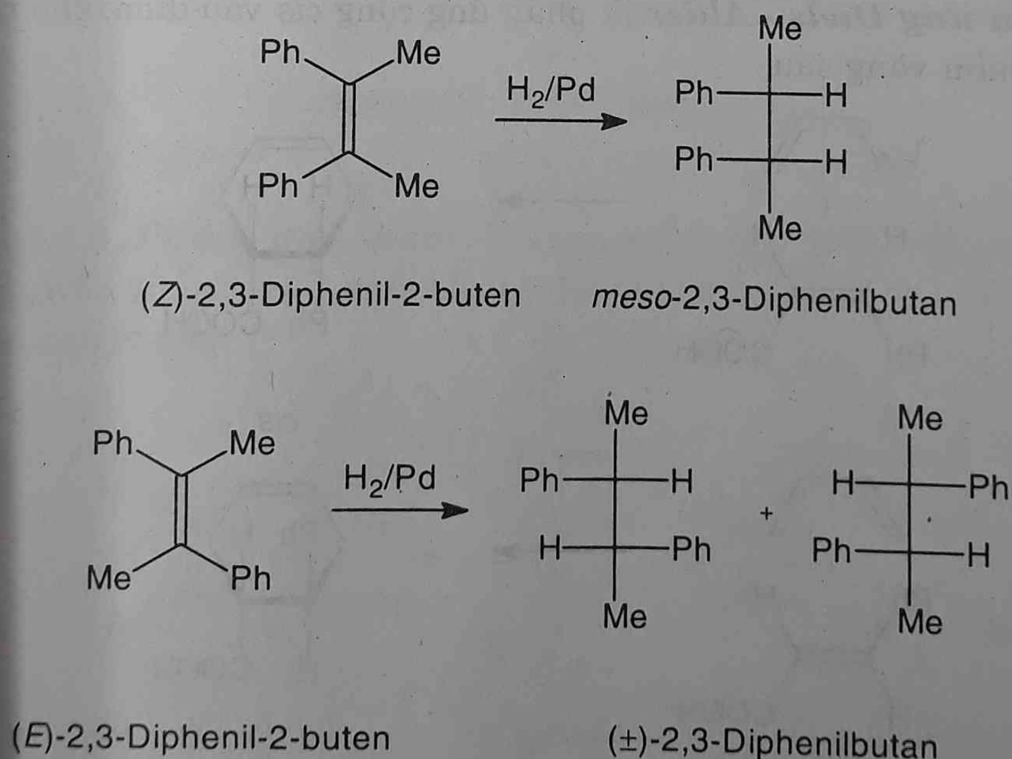
Bảng 4.5: Lực acid của acid 1,2-etilendicarboxilic.

Cấu hình	K_1	K_2	K_1/K_2
Acid maleic	$1,3 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-7}$	40000
Acid fumaric	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-5}$	320

1.4.4 Biệt tính lập thể trong các phản ứng của alken

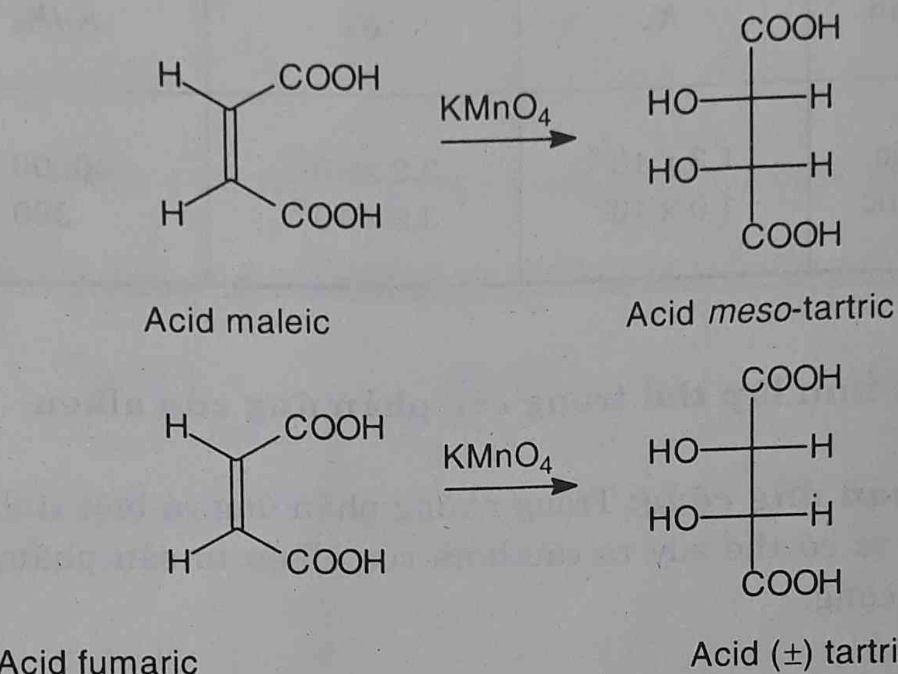
1.4.4.1 ***Phản ứng cộng*****:** Trong những phản ứng có biệt tính lập thể người ta có thể suy ra cấu hình của alken từ sản phẩm của phản ứng cộng.

- ***Hidrogen hóa xúc tác*** alken chi phương thường cho sản phẩm cộng *cis*.



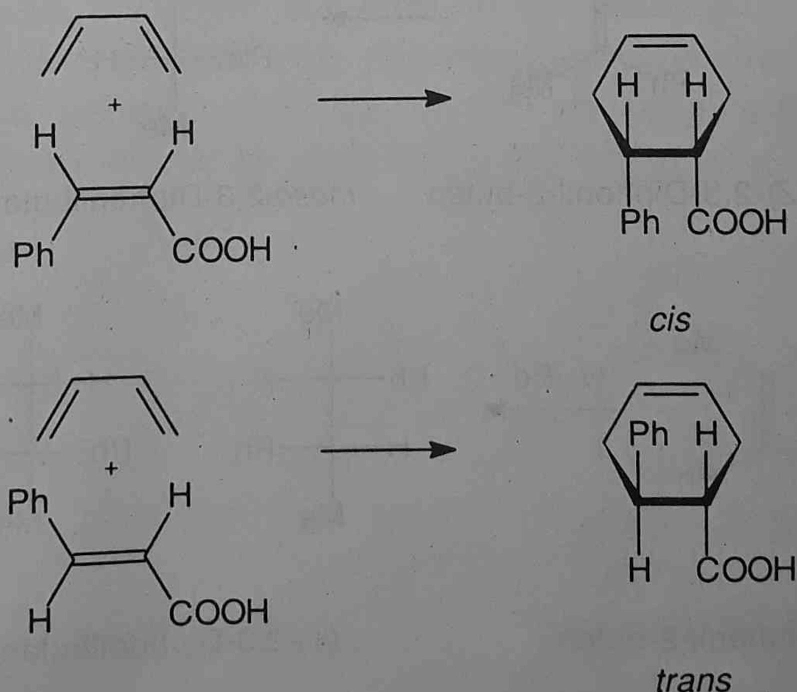
Hình 4.21: Cộng *cis* trong phản ứng hidrogen hóa xúc tác.

- ***Hidroxil hóa*** alken bởi tetroxid osmium hoặc permanganat kalium, xảy ra theo cơ chế *cis*.



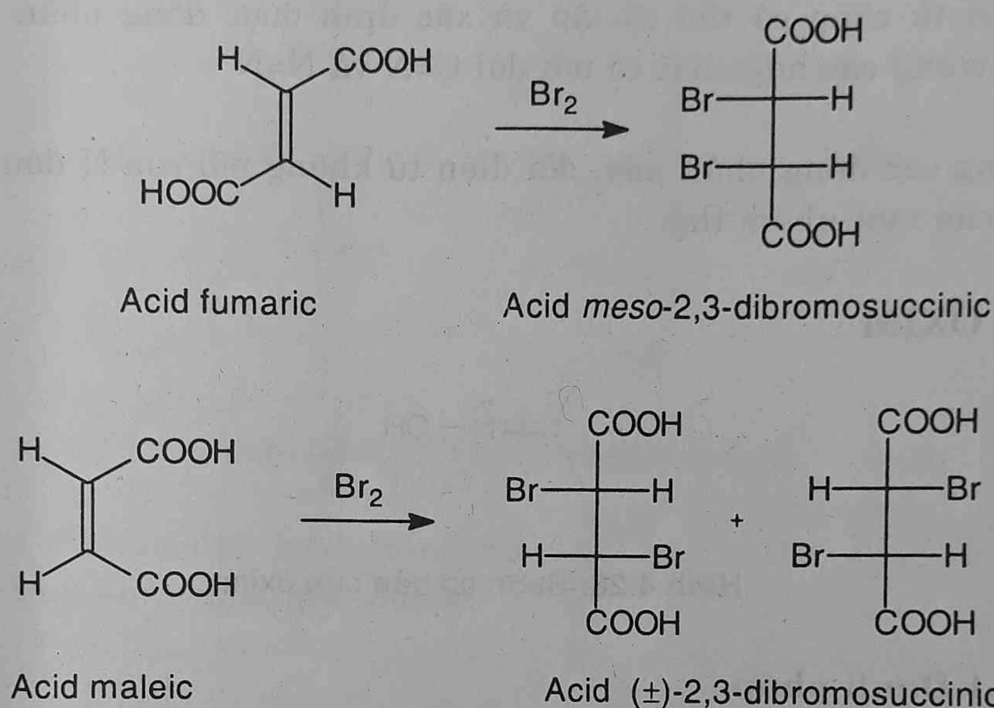
Hình 4.22: *cis*-Hidroxil hóa

- ***Phản ứng Diels - Alder*** là phản ứng cộng *cis* vào dien, cho ra sản phẩm vòng sáu.



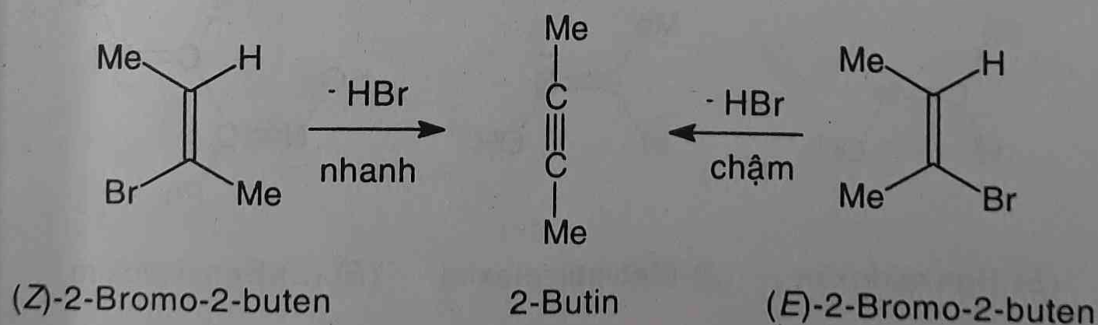
Hình 4.23: Biệt tính lập thể sự cộng *cis* trong phản ứng Diels-Alder

- ***Cộng thân điện tử***: nhiều tác nhân thân điện tử như: halogen, acid hipohalogeno, acid performic ... cho phản ứng cộng *trans* với alken.



Hình 4.24: *trans* -Halogen hóa

1.4.4.2 *Phản ứng khử*: Trong phản ứng khử hidracid các nguyên tử bị loại ở vị trí *trans* đối với nhau, phản ứng sẽ xảy ra nhanh chóng.



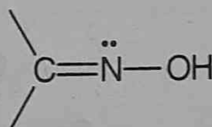
Hình 4.25: Phản ứng khử hidracid

2 HỢP CHẤT CÓ NỐI ĐÔI CARBON-NITROGEN

Dù rằng sự xoay quanh nối đôi C=N và N=N xảy ra dễ dàng hơn sự xoay quanh nối đôi C=C, nhưng trong một số trường hợp người ta cũng có thể cô lập và xác định được đồng phân hình học trong các hợp chất có nối đôi C=N và N=N.

Trong các đồng phân này, đôi điện tử không nối của N đóng vai trò của một nhóm thế.

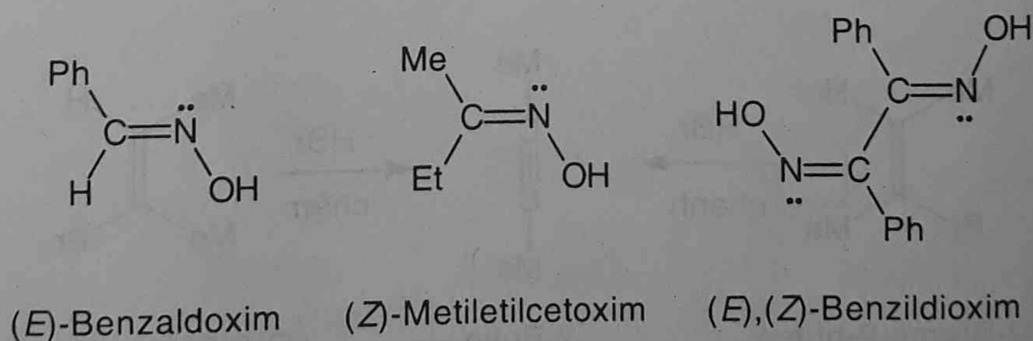
2.1 OXIM



Hình 4.26: Sườn cơ bản của oxim

2.1.1 Danh pháp

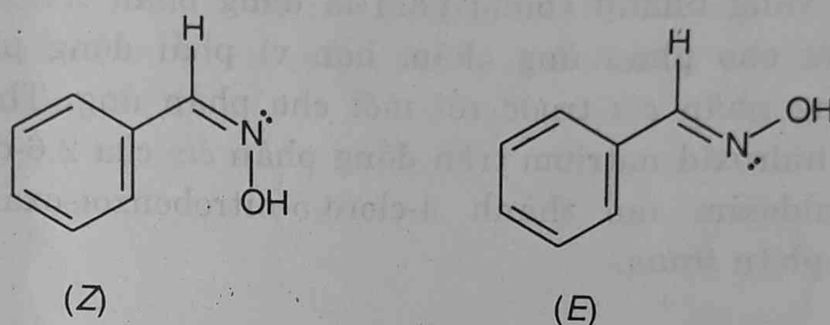
Oxim là sản phẩm cộng của hidroxilamin vào hợp chất carbonil. Oxim của aldehid là *aldoxim*, và oxim của ceton là *cetoxim*. Trước kia, trong trường hợp này, để chỉ hai đồng phân của oxim người ta dùng các tiếp đầu ngữ *syn* và *anti* thay vì *cis* và *trans*. Ngày nay danh pháp *E-Z* được dùng chung cho cả cho trường hợp này.



Hình 4.27: Danh pháp *E-Z* trong trường hợp oxim

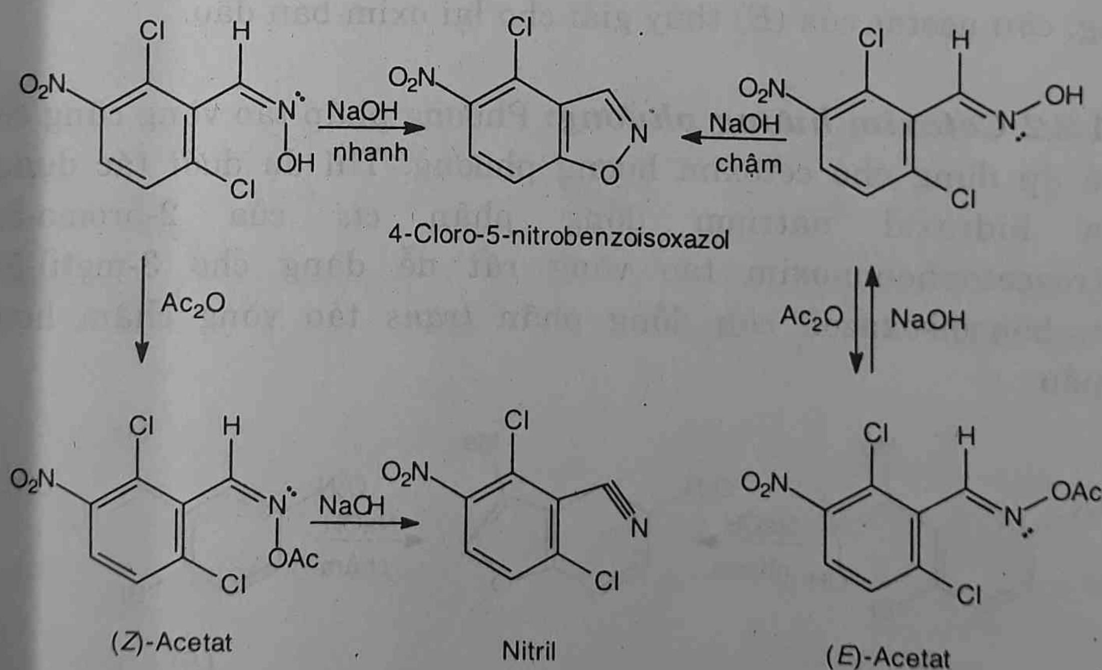
2.1.2 Xác định cấu hình

2.1.2.1 ***Aldoxim hương phương*****:** Oxim của aldehid hương phương có hai đồng phân (*Z*) và (*E*).



Hình 4.28: (*Z*) và (*E*)-Benzaldoxim

Sự xác định cấu hình hai đồng phân nói trên có thể dựa trên độ phản ứng khác nhau của chúng.



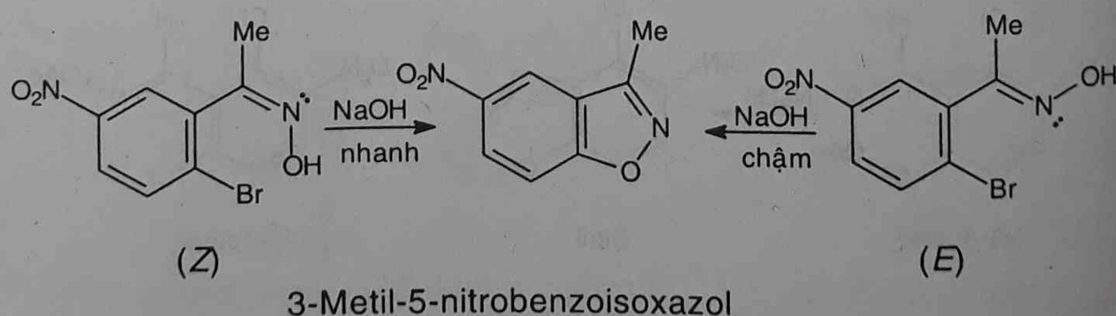
Hình 4.29: Xác định cấu hình (*E*) và (*Z*)-oxim

Với các aldoxim hương phương có halogen tại vị trí *orto*, một đồng phân cho phản ứng hóa vòng dễ dàng dưới tác dụng của baz, còn dạng kia cho phản ứng chậm hơn rất nhiều.

Sản phẩm trong hai trường hợp lại giống nhau. Như vậy đồng phân hóa vòng nhanh chóng phải là đồng phân *cis*, còn đồng phân *trans* cho phản ứng chậm hơn vì phải đồng phân hóa thành đồng phân *cis* trước rồi mới cho phản ứng. Thí dụ tác dụng của hidroxid natrium trên đồng phân *cis* của 2,6-dicloro-3-nitrobenzaldoxim tạo thành 4-cloro-5-nitrobenzoisoxazol mau hơn đồng phân *trans*.

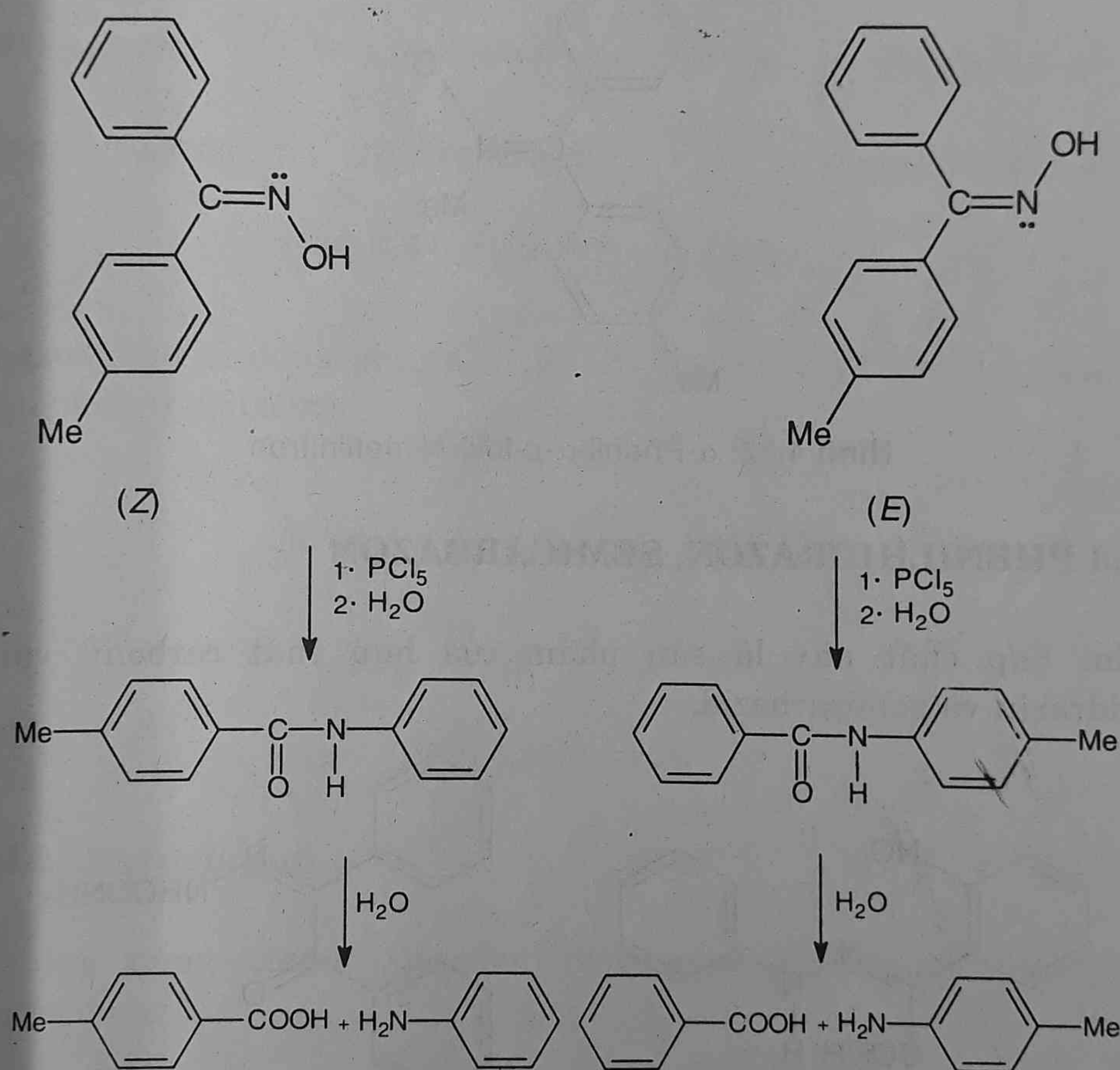
Hơn nữa tác dụng của baz trên acetat của đồng phân *cis* tạo thành nitril tương ứng, còn trên đồng phân *trans* thì thủy giải cho lại aldoxim lúc đầu. Như vậy tiêu chuẩn khử *trans* cũng là một tiêu chuẩn dùng để xác định cấu hình của một aldoxim hương phương không thể hóa vòng được. Thí dụ acetat (*Z*)-benzaldoxim khi đun với dung dịch carbonat cho ra nitril tương ứng, còn acetat của (*E*) thủy giải cho lại oxim ban đầu.

2.1.2.2 *Cetoxim hương phương*: Phương pháp tạo vòng cũng có thể áp dụng cho cetoxim hương phương. Thí dụ dưới tác dụng của hidroxid natrium đồng phân *cis* của 2-bromo-5-nitroacetophenonoxim tạo vòng rất dễ dàng cho 3-metil-5-nitrobenzoisoxazol, còn đồng phân *trans* tạo vòng chậm hơn nhiều.



Hình 4.30: Phản ứng tạo vòng của cetoxim

Các đồng phân cetoxim hương phương không hoá vòng được có thể xác định được bằng phản ứng chuyển vị Beckmann, biến đổi cetoxim thành amid dưới tác dụng của pentaclorur phosphor trong dung môi eter. Tùy theo cơ cấu của cetoxim mà người ta sẽ có hai amid khác nhau, vì nhóm di chuyển là nhóm *trans* đối với nhóm hidroxil. Hai đồng phân của phenil *p*-tolil cetoxim cho hai anilid khác nhau, từ sự thủy giải hai anilid này có thể suy ra cơ cấu hai oxim ban đầu.

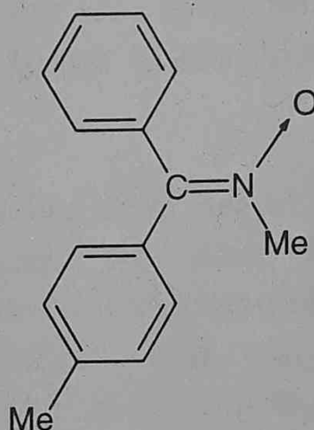


Hình 4.31: Xác định cơ cấu cetoxim

Trong phản ứng chuyển vị Beckmann, nhóm di chuyển là nhóm *trans* đối với nhóm hidroxil.

2.2 NITRON

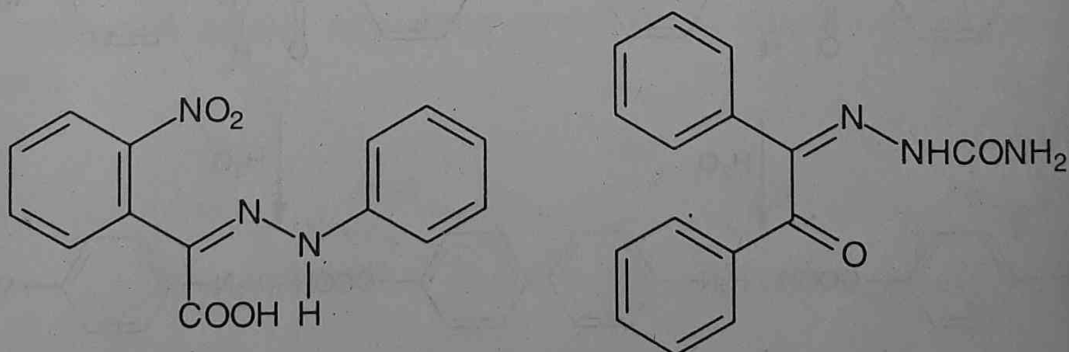
Sự alkil hóa oxim thường cho một hỗn hợp chuyển hóa chất *N*- và *O*-alkil hóa. Đồng phân *cis-trans* của chuyển hóa chất *N*-alkil gọi là nitron. Thí dụ với α-phenil-α-*p*-tolil-*N*-metilnitron.



Hình 4.32: α-Phenil-α-*p*-tolil-*N*-metilnitron

2.3 PHENILHIDRAZON, SEMICARBAZON

Hai hợp chất này là sản phẩm của hợp chất carbonil với hidrazin và semicarbazid.



Acid *o*-nitrophenilglioxilic (*Z*)-phenilhidrazon Benzil (*Z*)-monosemicarbazon

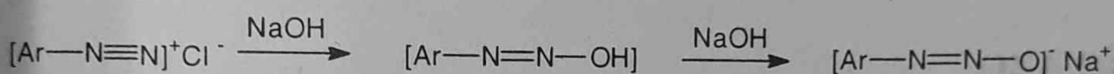
Hình 4.33: Phenilhidrazon và semicarbazon

3 HỢP CHẤT CÓ NỐI ĐÔI NITROGEN-NITROGEN

3.1 DIAZOAT, DIAZOCIANUR

3.1.1 Diazoat

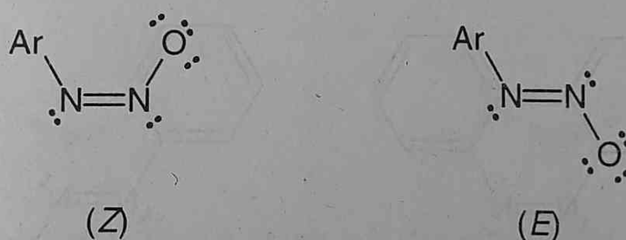
Sự tác dụng của hidroxid natrium trên muối diazonium tạo thành acid diazoic, acid này được an định dưới dạng muối diazoat natrium.



Clorur arildiazonium Acid arildiazoic Arildiazoat natrium

Hình 4.34: Điều chế muối diazoat

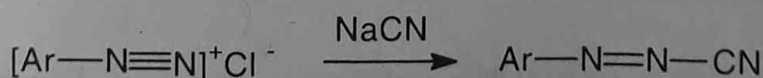
Diazoat có hai đồng phân (*E*)- và (*Z*)-diazoat. (*Z*)-Diazoat không bền bằng (*E*)-diazoat.



Hình 4.35: Diazoat

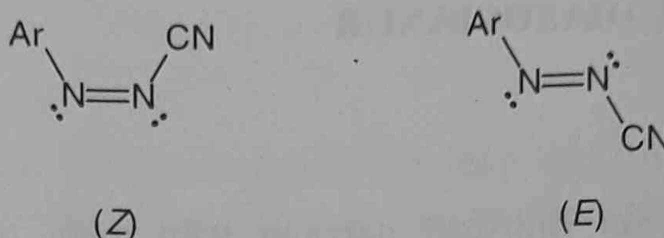
3.1.2 Diazocianur

Sự tác dụng cianur natrium trên muối diazonium cho ra diazocianur.



Hình 4.36: Điều chế diazocianur

Cũng như diazoat, diazocianur cũng có hai đồng phân *cis* và *trans*. Đồng phân *cis* không bền bằng đồng phân *trans*.

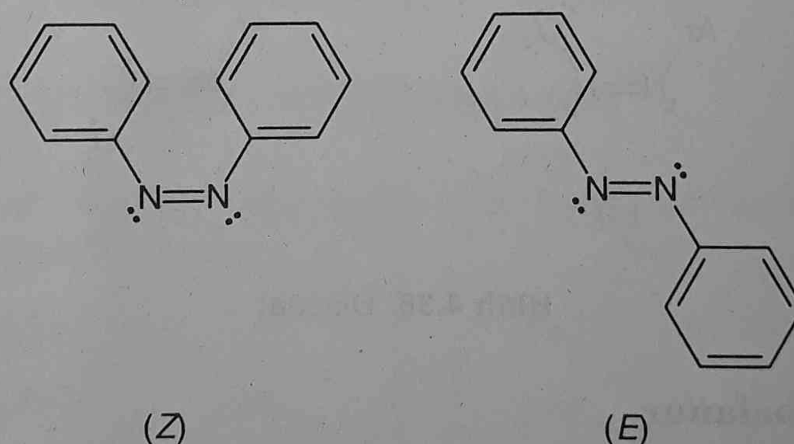


Hình 4.37: (*Z*)- và (*E*)-Diazocianur

3.2 AZO

3.2.1 Azobenzen

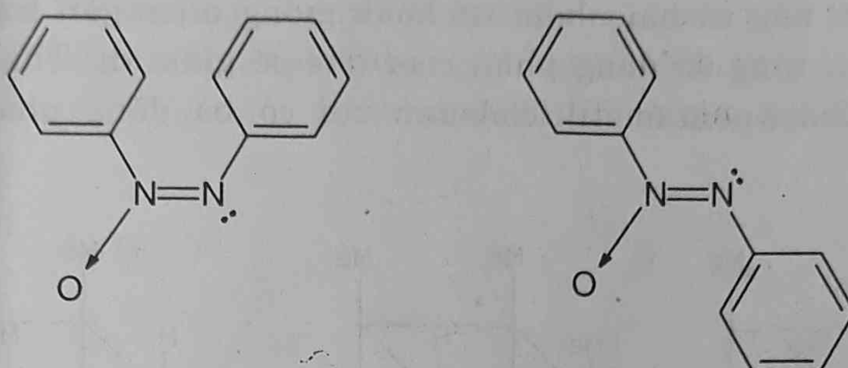
Azobenzen có hai đồng phân *cis* và *trans*. Đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis*. Đồng phân *trans* gần như phẳng còn đồng phân *cis* hơi ghềnh, hai nhóm trí hoán nằm ngoài mặt phẳng sp^2 một góc chừng 3,5°.



Hình 4.38: (*Z*) và (*E*)-Azobenzen

3.2.2 Azoxibenzen

Azoxibenzen cũng có hai đồng phân *cis* và *trans*. Dạng *cis* không bền bằng dạng *trans*, chuyển hóa thành dạng *trans* khi đun nóng lên trên điểm chảy.

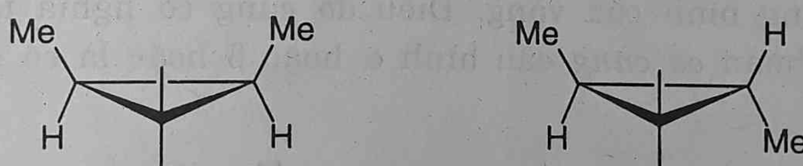


Hình 4.39: (*E*) và (*Z*)-Azoxibenzen

4 CICLAN

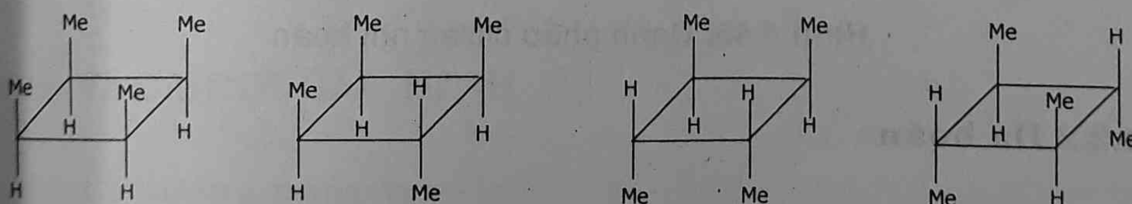
4.1 ĐỊNH NGHĨA

Tương tự như các hợp chất có nối đôi, ciclan mang hai nhóm trí hoán tại những vị trí thích hợp có thể có đồng phân hình học tùy theo hai nhóm trí hoán này ở *cùng một bên hoặc hai bên mặt phẳng trung bình của vòng*.



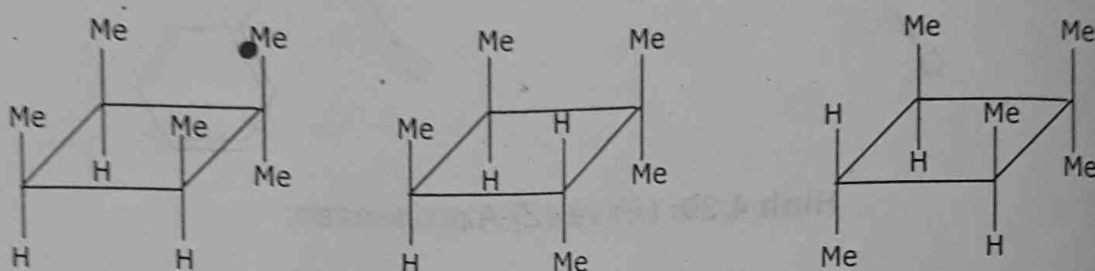
Hình 4.40: *cis*- và *trans*-1,2-Dimetilciclopropan

Tổng số đồng phân *cis-trans* tăng lên theo kích thước vòng và số nhóm trí hoán. Thí dụ các đồng phân của 1,2,3,4-tetrametilciclobutan.



Hình 4.41: Các đồng phân của 1,2,3,4-tetrametilciclobutan

Tuy nhiên nếu có hai nhóm trí hoán giống nhau gắn trên cùng một vị trí, tổng số đồng phân *cis-trans* sẽ giảm đi. Thí dụ hợp chất 1,1,2,3,4-pentametilciclobutan chỉ có ba đồng phân hình học.

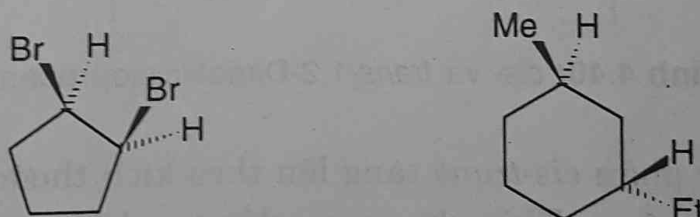


Hình 4.42: Các đồng phân của 1,1,2,3,4-pentametilciclobutan

4.2 DANH PHÁP

4.2.1 Nhị hoán

Người ta sử dụng từ *cis* hoặc *trans* đặt trước tên hợp chất trong trường hợp hai nhóm trí hoán *ở cùng bên* hoặc *hai bên* mặt phẳng trung bình của vòng. Điều đó cũng có nghĩa là cả hai nhóm trí hoán *có cùng* cấu hình α hoặc β hoặc là có cấu hình *trái nhau*.



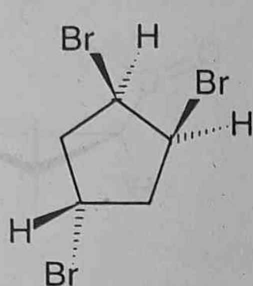
cis-1,2-Dibromociclopentan *trans*-1-Etil-3-metilciclohexan

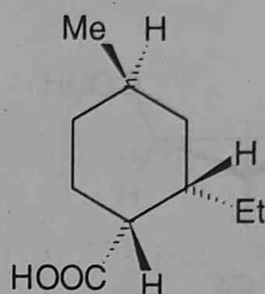
Hình 4.43: Danh pháp ciclan nhị hoán

4.2.2 Đa hoán

Trong trường hợp này một nhóm thế được chọn làm *nhóm tham chiếu* (thường là nhóm có *chỉ số vị trí nhỏ nhất*), đặt chữ *r*

(reference: tham chiếu) trước tên nhóm thế đó. Các nhóm thế còn lại sẽ mang chữ ***c*** (cis) hoặc chữ ***t*** (trans) đặt trước chỉ số vị trí để chỉ sự liên quan giữa nhóm này với nhóm tham chiếu.

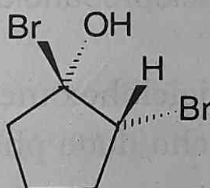


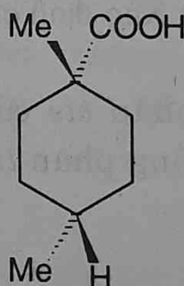


r-1,*c*-2,*t*-4-Tribromociclopentan   Acid *c*-2-etil-*t*-4-metil-*r*-1-ciclohexancarboxilic

Hình 4.44: Danh pháp ciclan đa hoán

Nếu có nhóm trí hoán gắn trên cùng carbon với nhóm qui chiếu, nhóm này sẽ không mang *t* hoặc *c* trước chỉ số vị trí.





1,*c*-2-Dibromo-*r*-1-ciclopentanol   Acid 1,*c*-4-dimetil-*r*-1-ciclohexancarboxilic

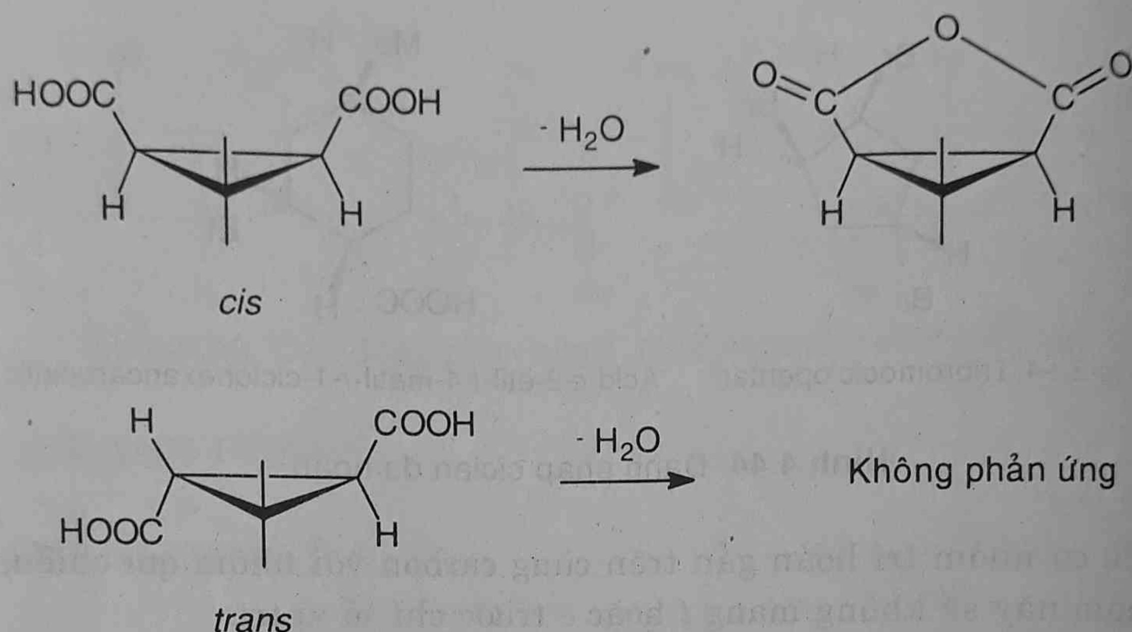
Hình 4.45: Danh pháp ciclan đa hoán

4.3 XÁC ĐỊNH CẤU HÌNH

4.3.1 Phương pháp hóa học

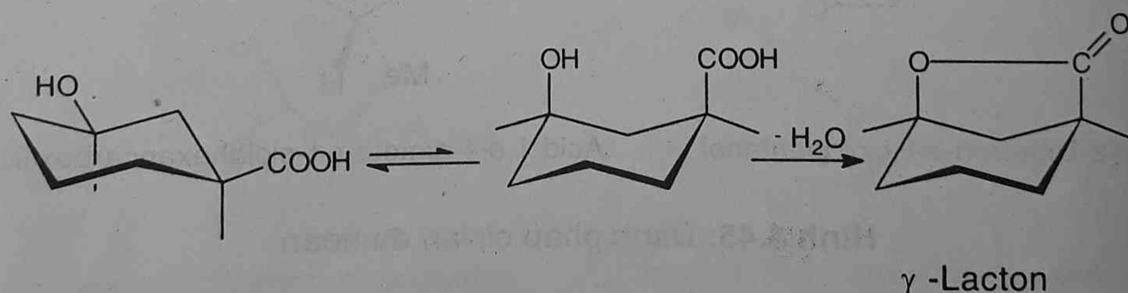
4.3.1.1 *Hoàn hoá nội phân tử*

Chỉ có đồng phân *cis* của acid 1,2-ciclopropandicarboxilic mới có thể tạo thành anhidrid acid nội phân tử. Đồng phân *trans* không thể cho được phản ứng này.



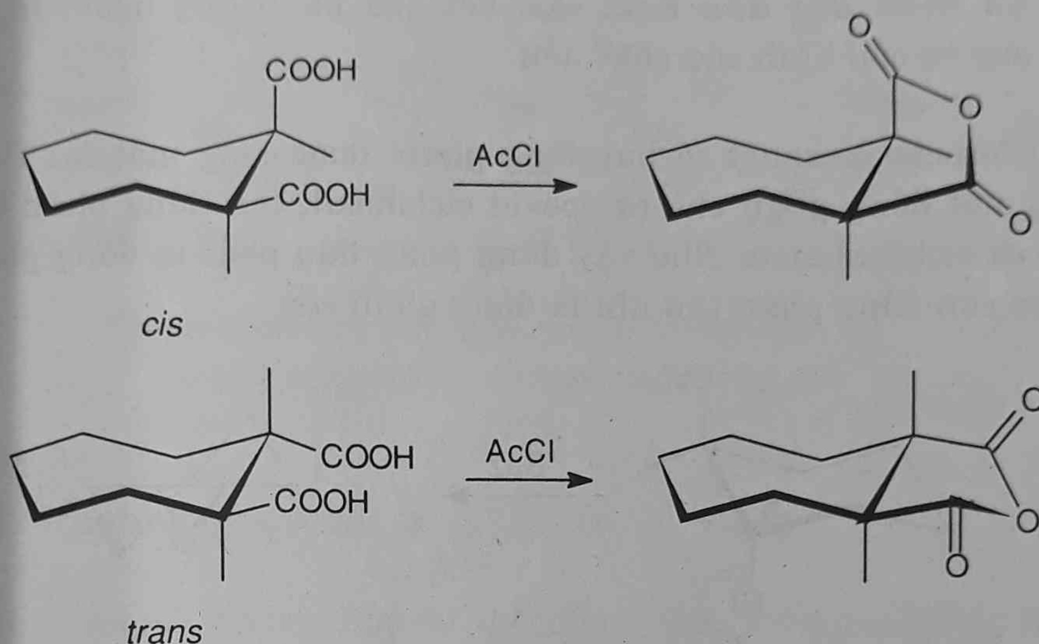
Hình 4.46: Xác định cấu hình acid 1,2-ciclopropandicarboxilic

Chỉ có đồng phân *cis* của acid 3-hidroxiciclohexancarboxilic tạo được lacton, đồng phân *trans* không thể cho được phản ứng này.



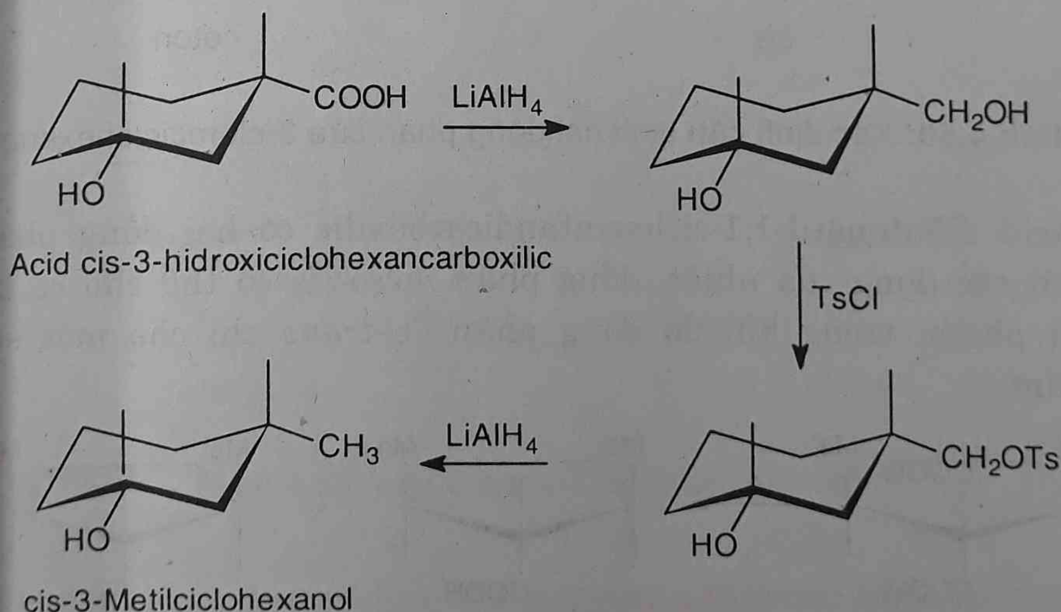
Hình 4.47: Sự tạo lacton

Tuy nhiên, trong các vòng lớn mềm dẻo, cả hai đồng phân *cis*, *trans* đều có thể cho phản ứng hoàn hóa nội phân tử. Thí dụ trường hợp acid 1,2-cicloheptandicarboxilic hai đồng phân *trans*, *cis* đều có thể cho anhidrid vòng dưới tác dụng của clorur acetil, nhưng lẻ dĩ nhiên đồng phân *cis* cho phản ứng dễ dàng hơn.



Hình 4.48: Sự tạo anhidrid vòng của acid 1,2-cicloheptandicarboxilic

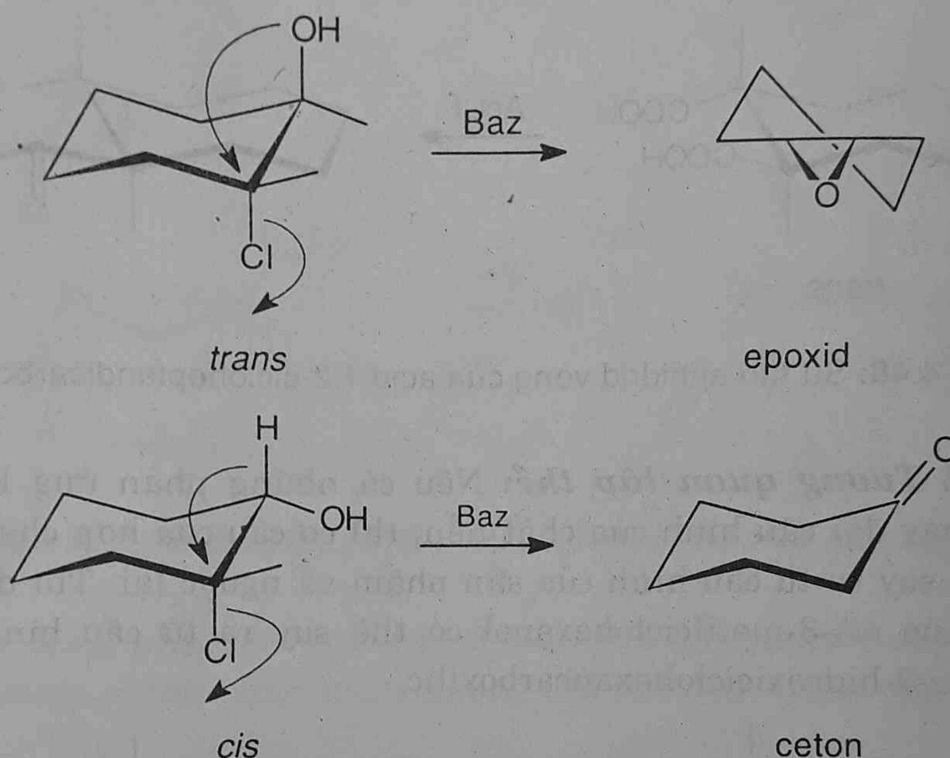
4.3.1.2 ***Tương quan lập thể***: Nếu có những phản ứng không làm thay đổi cấu hình của chất nền, thì cơ cấu của hợp chất này có thể suy ra từ cấu hình của sản phẩm và ngược lại. Thí dụ cấu hình của *cis*-3-metilciclohexanol có thể suy ra từ cấu hình của acid *cis*-3-hidroxiciclohexancarboxilic.



Hình 4.49: Tương quan lập thể

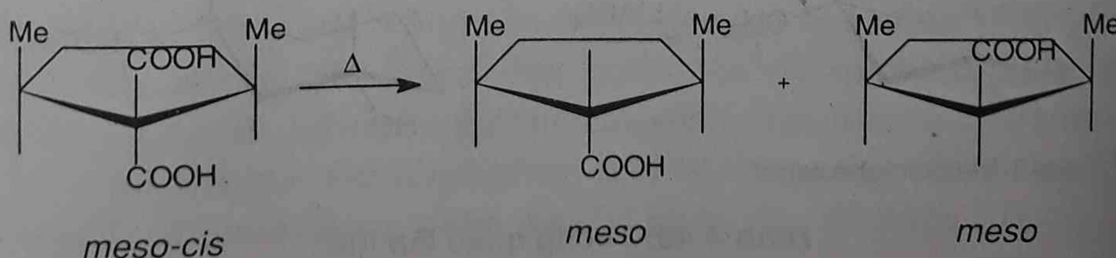
4.3.1.3 *Biến đổi hóa học*: Qua kết quả phản ứng người ta có thể suy ra cấu hình của chất nền.

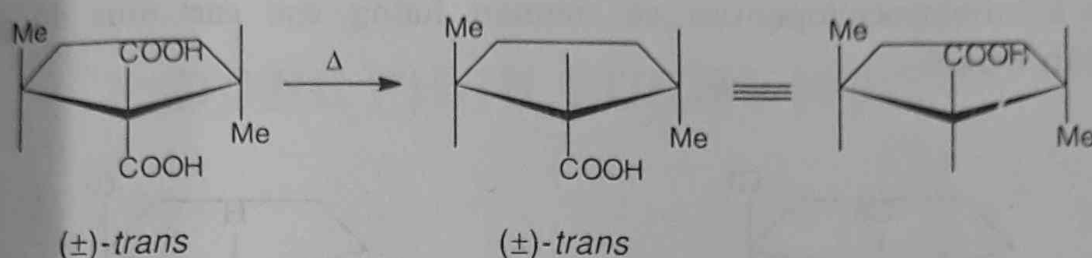
- 2-Clorociclohexanol có hai đồng phân, dưới cùng một tác chất baz, một đồng phân cho ra epoxid ciclohexil, còn đồng phân kia cho ra ciclohexanon. Như vậy đồng phân đầu phải là đồng phân *trans* còn đồng phân thứ nhì là đồng phân *cis*.



Hình 4.50: Xác định cấu hình hai đồng phân của 2-clorociclohexanol

- Acid 2,5-dimetil-1,1-ciclopentandicarboxilic có hai đồng phân. Dưới tác dụng của nhiệt, đồng phân *meso-cis* có thể cho ra hai sản phẩm, trong khi đó đồng phân (±)-*trans* chỉ cho một sản phẩm.



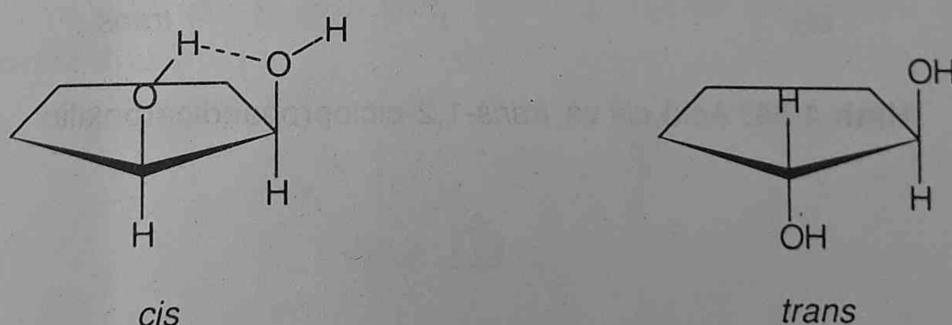


Hình 4.51: Xác định cấu hình hai đồng phân của acid 2,5-dimetil-1,1-ciclopentandicarboxilic

4.3.2 Phương pháp vật lý

Trong một số trường hợp cụ thể đồng phân *cis-trans* trong hợp chất chi hoàn có thể xác định được bằng các tính chất vật lý.

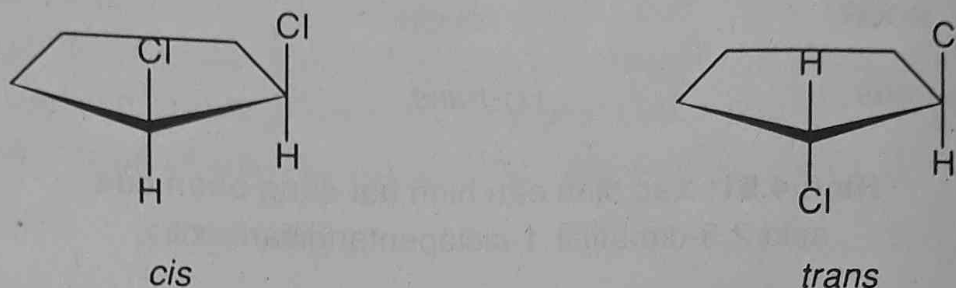
4.3.2.1 ***Phổ hồng ngoại*****:** Trong dung dịch loãng tetraclorur carbon, *cis*-1,2-ciclopentandiol có hai mũi hấp thu hồng ngoại tại 3572 và 3633 cm^{-1} ứng với một nhóm hidroxil nối hidrogen nội phân tử và một nhóm hidroxil tự do. Còn đồng phân *trans* chỉ có một mũi hấp thu tại 3620 cm^{-1} vì hai nhóm hidroxil ở quá xa không thể cho nối hidrogen.



Hình 4.52: *cis* và *trans*-1,2-Ciclopentandiol

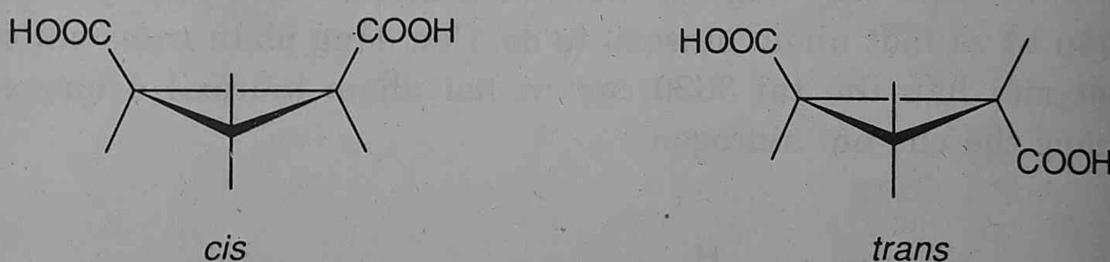
4.3.2.2 ***Momen lưỡng cực*****:** Trên nguyên tắc, cấu hình các đồng phân chi hoàn có thể xác định bởi momen lưỡng cực. Thí dụ

cis-1,2-diclorociclopentan có momen lưỡng cực cao hơn đồng phân *trans*.



Hình 4.53: *cis* và *trans*-1,2-Diclorociclopentan

4.3.2.3 ***Hằng số giải ly***: Trong những trường hợp đơn giản, tỉ số hai hằng số giải ly K_1/K_2 của đồng phân *cis* cao hơn của đồng phân *trans* tương ứng. Thí dụ với acid 1,2-ciclopropandicarboxilic, K_1/K_2 của đồng phân *cis* là 1380 còn của đồng phân *trans* là 316.



Hình 4.54: Acid *cis* và *trans*-1,2-ciclopropandicarboxilic



CHƯƠNG NĂM

ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC

1 TÍNH QUANG HOẠT

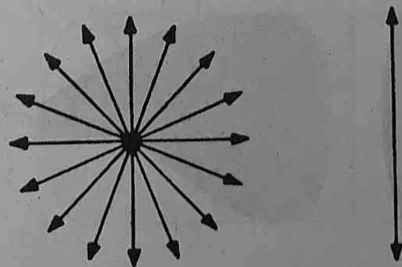
Hợp chất có *tính quang hoạt* là hợp chất có khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Hầu hết các hợp chất tự nhiên, ly trích từ sinh vật, đều có đặc tính này.

Các hợp chất có cùng công thức khai triển, nhưng khác nhau về tính chất nói trên được gọi là các *đồng phân quang học*.

1.1 ÁNH SÁNG PHÂN CỰC PHẲNG

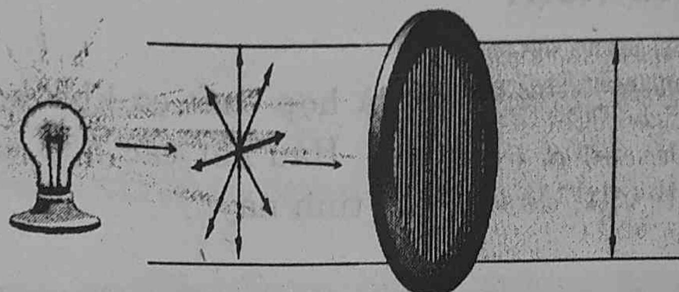
Ánh sáng là sóng điện từ. *Ánh sáng thường* đượo tạo bởi những sóng điện từ có độ dài sóng khác nhau và giao động trong tất cả các phương nằm trong mặt phẳng thẳng góc với phương truyền.

Nhưng khi cho ánh sáng thường đi qua một kính lọc màu, ánh sáng ló ra được gọi là *ánh sáng đơn sắc*, lúc đó chỉ có một độ dài sóng nhất định.



Hình 5.1: Phương giao động của ánh sáng đơn sắc và ánh sáng phân cực phẳng nhìn theo phương truyền

Tiếp tục cho ánh sáng đơn sắc này đi ngang một kính phân cực, ánh sáng ló ra chỉ còn giao động theo một phương duy nhất nằm trong mặt phẳng thẳng góc với phương truyền, được gọi là *ánh sáng phân cực phẳng*. Mặt phẳng tạo bởi phương truyền và phương dao động của ánh sáng nói trên được gọi là *mặt phẳng ánh sáng phân cực*.

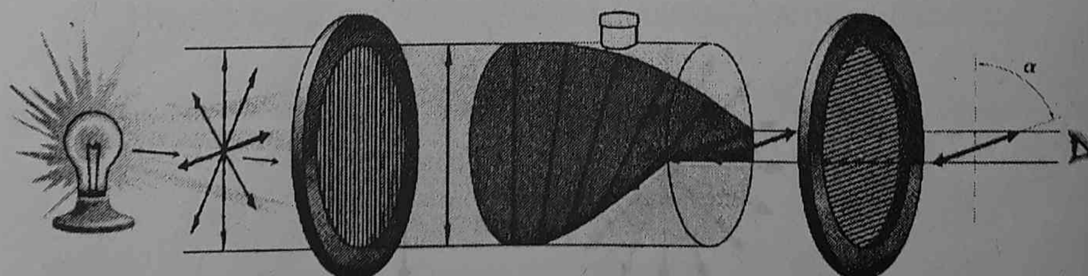


Hình 5.2: Sự tạo ra ánh sáng phân cực phẳng

1.2 TRIỀN QUANG KẾ

1.2.1 Mô tả

Là dụng cụ dùng để đo góc quay của mặt phẳng ánh sáng phân cực. Triền quang kế gồm có: - nguồn sáng đơn sắc; - một kính phân cực để tạo ra ánh sáng phân cực phẳng; - ống chứa mẫu; - một kính phân giải gắn trên một đĩa xoay chia độ.



Hình 5.3: Sơ đồ triền quang kế.

1.2.2 Cách đo

Đầu tiên điều chỉnh kính phân giải song song với kính phân cực để mắt quan sát viên có thể nhận được ánh sáng phát ra từ nguồn sáng; - kế đến, đặt ống chứa hợp chất có tính quang hoạt vào giữa hai kính, vì chất này có đặc tính làm xoay mặt phẳng ánh sáng phân cực một góc α, sẽ làm cho quan sát viên không còn nhận thấy ánh sáng nữa; - do đó quan sát viên phải xoay kính phân giải sang phải hoặc sang trái một góc α cho đến khi nhận được ánh sáng đầy đủ như lúc đầu, ghi nhận góc quay α và chiều quay (cùng chiều kim đồng hồ hoặc ngược lại).

Ngày nay, việc đo góc α này trở nên rất đơn giản với những triền quang kế thế hệ mới. Người sử dụng chỉ cần đặt ống chứa mẫu vào đúng nơi qui định, máy sẽ tự động ghi nhận góc α và chiều quay, sau đó kết quả này được báo cho người sử dụng trên một màn hiện số.

1.3 ĐỘ QUAY RIÊNG (NĂNG LỰC TRIỀN QUANG)

Góc quay quan sát α tùy thuộc: - mẫu hợp chất; - chiều dài ống chứa mẫu l; - nồng độ c, nếu là dung dịch; - tỉ trọng d, nếu là chất lỏng nguyên chất tinh khiết. Ngoài ra còn tùy thuộc vào nhiệt độ phòng và loại nguồn sáng sử dụng.

Độ quay riêng (specific rotation), ký hiệu $[\alpha]_D^t$, trước kia còn gọi là năng lực triền quang, (optical rotatory power), của một hợp chất tinh khiết được tính bằng các công thức sau:

- Trường hợp dung dịch: $$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{lc} = \frac{100\alpha}{lc'}$$

- Trường hợp chất lỏng: $$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{ld}$$

Với:

α: góc quay quan sát (độ);
l: độ dài ống chứa mẫu (dm);
c: nồng độ dung dịch (gram/ml), c' (gram/100ml);
d: tỉ trọng chất lỏng tinh chất (gram/ml);
t: nhiệt độ lúc đo (°C);
D: ký hiệu ánh sáng đơn sắc của đèn natrium (λ=589 nm).

Độ quay riêng luôn luôn phải được viết kèm với dấu + (hoặc *d*- trong danh pháp) hoặc dấu – (hoặc *l*- trong danh pháp) cho biết chiều quay của mặt phẳng ánh sáng phân cực theo chiều kim đồng hồ hoặc theo chiều ngược lại.

Lưu ý là độ quay riêng được tính dựa trên ống chuẩn có chiều dài là 1 dm.

Một số thí dụ (theo Merck Index 12th, 1996):

l-Menton có $[\alpha]_D^{20}$ -24,8, với ý nghĩa menton khi đo là chất lỏng tinh khiết (điểm chảy -6°C).

Artermisinin có $[\alpha]_D^{17}$ +66,3 (c=1,64, $CHCl_3$), có nghĩa là khi đo sử dụng dụng dịch 1,64 g artermisinin tinh khiết (điểm chảy 156-7°C) pha trong trong 100 ml cloroform.

Thường hiện nay người ta không dùng dấu = trước dấu + hoặc - trong khi viết kết quả (Merck Index 12t). Sự sử dụng ° (độ) trong khi viết kết quả $[\alpha]_D^t$ cũng không chính xác, vì nếu theo cách tính thì đơn vị đúng sẽ là độ.cm^2/g, nên đã được đề nghị không sử dụng (Snazke, 1990).

Ống chứa mẫu có nhiều hình dạng bề ngoài khác nhau, nhưng chiều dài thường được chế tạo là 0,25 dm; 0,50 dm; 1 dm, 2 dm.

2 CẤU HÌNH TƯƠNG ĐỐI VÀ CẤU HÌNH TUYỆT ĐỐI

2.1 ĐỊNH NGHĨA

Độ quay riêng $[\alpha]_D^t$ của một hợp chất quang hoạt được cung cấp do thực nghiệm. Trái lại, cấu hình của nó tùy thuộc vào sự sắp xếp trong không gian các nguyên tử của phân tử. Do đó không có một sự liên quan nào giữa cấu hình của một hợp chất quang hoạt với chiều quay mặt phẳng ánh sáng phân cực của nó.

Cấu hình của một hợp chất quang hoạt thường được xác định hoặc bởi cấu hình tuyệt đối hoặc bởi cấu hình tương đối. Phân tử quang hoạt nào cũng có *cấu hình tuyệt đối*, đó là cấu hình thực sự của phân tử trong không gian, có thể đã được xác định hay chưa. Còn *cấu hình tương đối* là cấu hình được suy ra từ một cấu hình tuyệt đối theo những qui tắc về lập thể. Ngày nay người ta có thể xác định cấu hình tuyệt đối dạng tả triền và dạng hữu triền của hai đối phân.

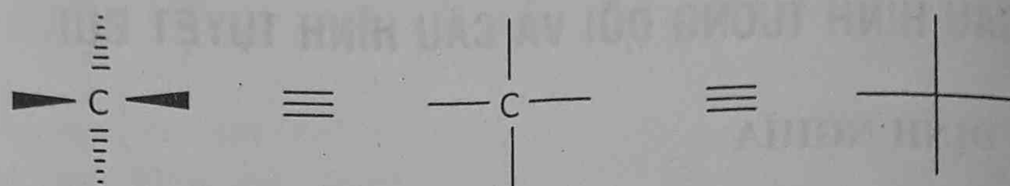
2.2 CÔNG THỨC CHIẾU FISCHER

Công thức chiếu Fischer dùng để mô tả cấu hình trong không gian của phân tử lên trên mặt phẳng tờ giấy, còn gọi là hình chiếu Fischer, chủ yếu sử dụng trong lĩnh vực đồng phân quang học.

2.2.1 Qui ước công thức chiếu Fischer

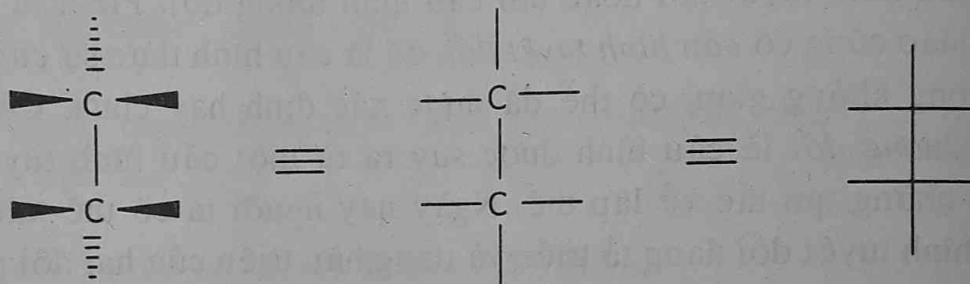
2.2.1.1 *Trường hợp một carbon*: hai nối thẳng đứng biểu diễn hai nối hướng ra sau mặt phẳng tờ giấy, hai nối hai bên biểu diễn hai nối hướng ra trước mặt phẳng tờ giấy.

Có thể không cần viết chữ C ở giữa các nối, lúc đó phân tử được biểu diễn bằng một dấu cộng lớn.



Hình 5.4: Qui ước công thức chiếu Fischer

2.2.2.2 ***Trường hợp nhiều carbon***: thông thường sườn carbon của dây chánh được chọn theo đường thẳng đứng. Các nối C-C ở giữa dây chánh được biểu diễn một cách tương đối coi như nằm trong mặt phẳng tờ giấy.



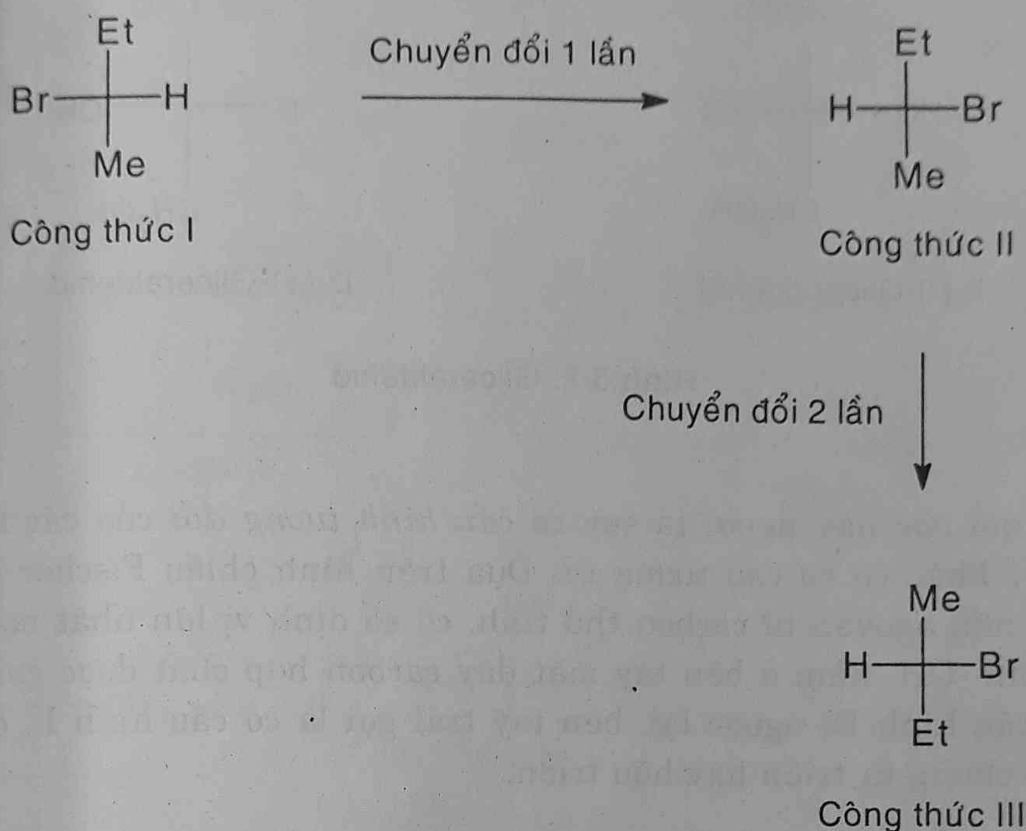
Hình 5.5: Qui ước công thức chiếu Fischer trong trường hợp hai carbon

2.2.3 Qui ước chuyển đổi công thức chiếu Fischer

Bốn phối tử trong công thức chiếu Fischer tại một tâm thử tính có thể chuyển đổi vị trí với nhau.

Nếu chuyển đổi các phối tử này bất kỳ với *số chẩn lần* (2, 4, 6, ...) thì công thức chiếu mới đồng nhất (giống hệt) với công thức trước đó. Còn nếu chuyển đổi với *số lẻ lần* (1, 3, 5, ...) thì công thức chiếu mới là đối phân với công thức chiếu trước.

Sự chuyển đổi công thức chiếu Fischer làm cho sự sử dụng công thức này trở nên phong phú, nhất là trong cách gọi danh pháp *R-S* sau này. Thí dụ với 2-bromobutan:



Hình 5.6: Phép chuyển đổi công thức chiếu Fischer

Công thức I và III biểu diễn cho cơ cấu lập thể cùng một chất, còn công thức I và II biểu diễn cho cơ cấu hai đối phân.

2.3 DANH PHÁP D-L

Hệ thống danh pháp này dùng để xác định *cấu hình tương đối*.

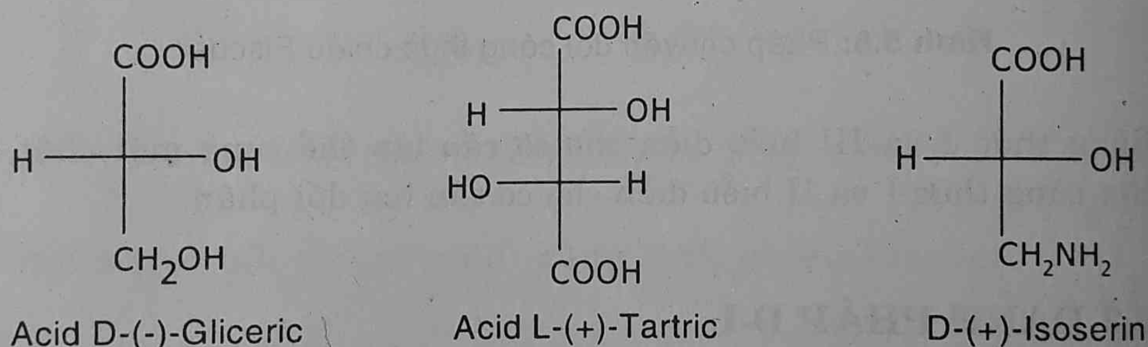
2.3.1 Nguyên tắc tổng quát

Hợp chất được chọn làm kiểu mẫu là gliceraldehid. Cấu hình của chất hữu triền, lúc đầu tiên, được Fischer chọn một cách độc đoán là D-(+)-gliceraldehid, và dạng tả triền là L-(-)-gliceraldehid. Sau này, người ta nhận thấy việc chọn nói trên rất phù hợp với thực nghiệm. Muốn sử dụng danh pháp D-L bắt buộc phải dùng công thức chiếu Fischer.



Hình 5.7: Gliceraldehid

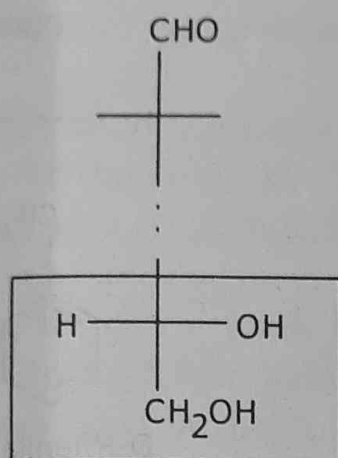
Từ qui ước này người ta suy ra *cấu hình tương đối* của các hợp chất khác có cơ cấu tương tự. Dựa trên hình chiếu Fischer của nó, nếu nguyên tử carbon thủ tính, có số định vị lớn nhất mang nhóm -OH, nằm ở bên tay mặt dây carbon hợp chất được gọi là có cấu hình D, ngược lại, bên tay trái gọi là có cấu hình L, dầu cho chúng tả triền hay hữu triền.



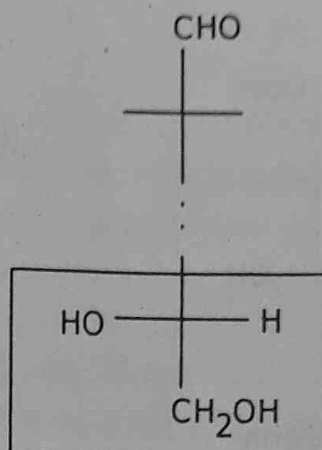
Hình 5.8: Một số thí dụ về danh pháp D-L

2.3.2 Danh pháp D-L cho carbohidrat (đường)

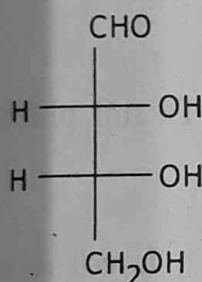
Cách gọi D-L áp dụng cho trường hợp các chất đường căn cứ trên cấu hình của carbon thủ tính mang nhóm –OH có *số định vị lớn nhất*. Nếu -OH nằm bên tay mặt dây chính thì hợp chất đường này thuộc về nhóm có cấu hình D, ngược lại thuộc về nhóm có cấu hình L.



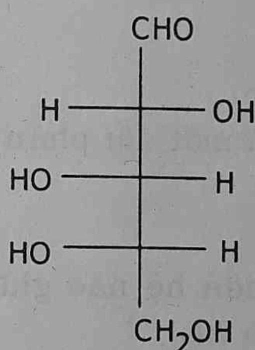
Nhóm D



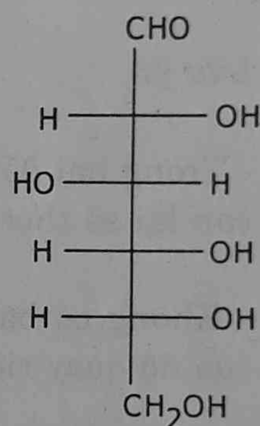
Nhóm L



D-Eritroz



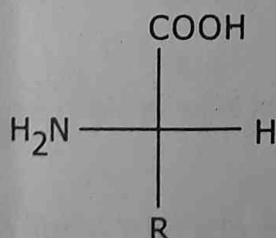
L-Arabinoz



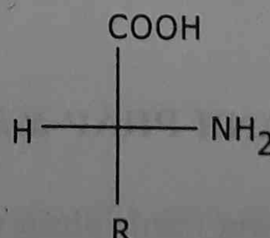
D-Glucoz

Hình 5.9: Danh pháp D-L trong trường hợp carbohidrat

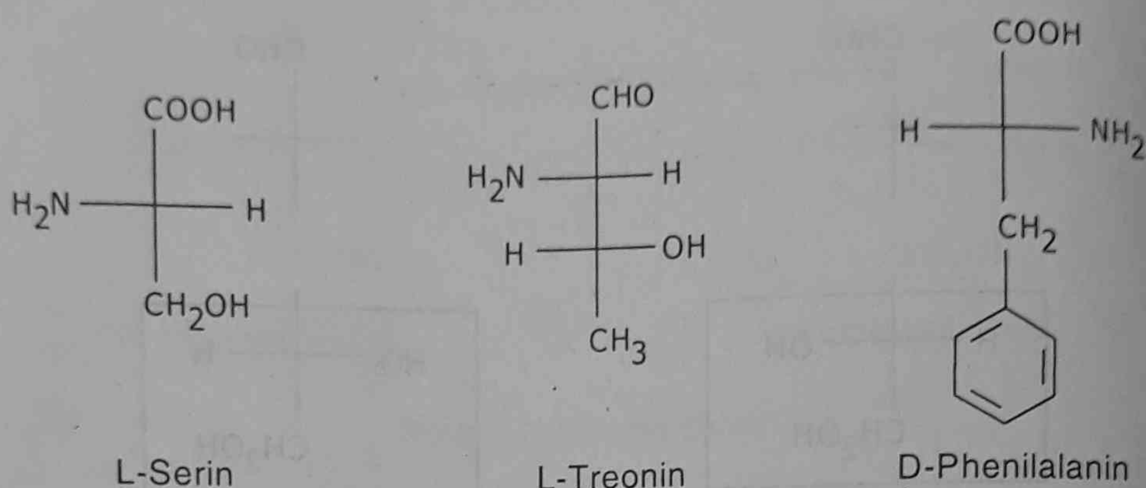
2.3.3 Danh pháp D-L cho α-amino acid (acid amin): amino acid được gọi là D- hoặc L- tùy thuộc vào cấu hình của nguyên tử carbon thủ tính mang nhóm -NH_2 có số *định vị nhỏ nhất*



Nhóm L



Nhóm D

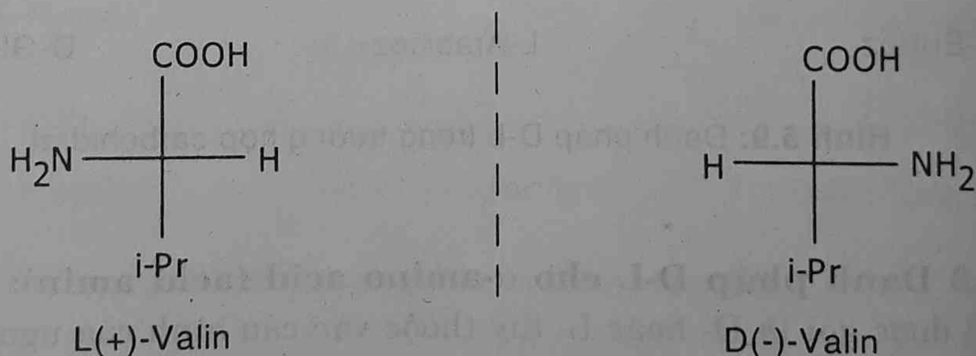


Hình 5.10: Danh pháp D-L trong trường hợp amino acid

Lưu ý:

- Trong hai đối phân, nếu một đối phân thuộc nhóm D, đối phân còn lại sẽ thuộc nhóm L.

- Không có bất kỳ một liên hệ nào giữa cấu hình D, L với dấu của độ quay riêng *d* (+) và *l* (-).



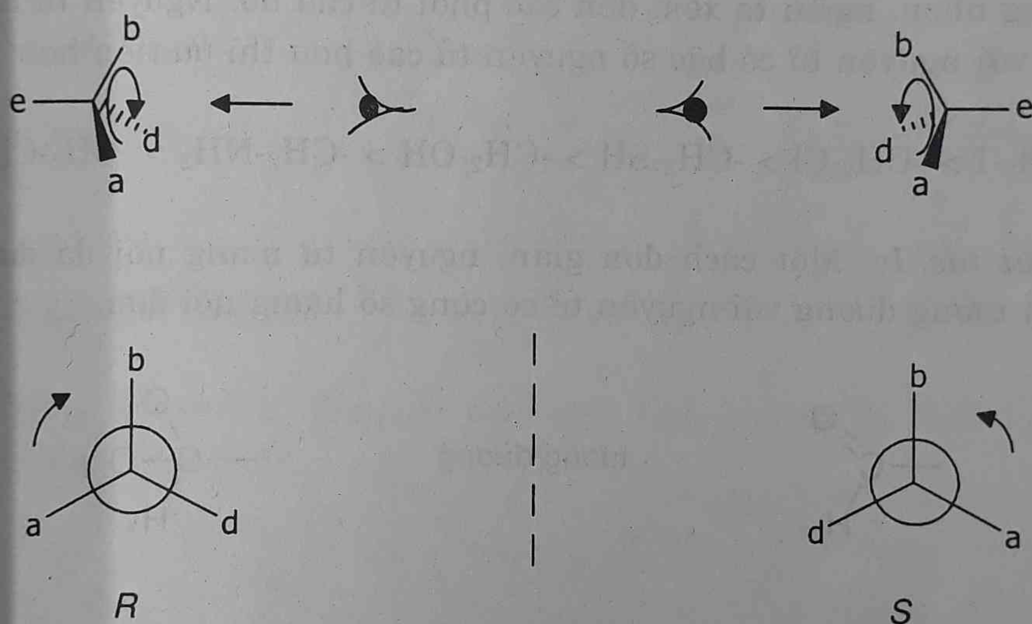
Hình 5.11: Danh pháp D-L và chiều của độ quay riêng

2.4 DANH PHÁP *R-S*

Hệ thống danh pháp này thường dùng để chỉ *cấu hình tuyệt đối*. Áp dụng cho tất cả các phân tử thủ tính.

2.4.1 Cách sử dụng danh pháp *R-S*

Muốn biết cấu hình tuyệt đối *R* hoặc *S* của một carbon thủ tính C*abde, ta thực hiện các bước sau: - đầu tiên, sắp thứ tự ưu tiên bốn phối tử a, b, d, e theo qui tắc *tiếp vị*, giả sử thứ tự này là a>b>d>e; - sau đó, quan sát viên nhìn phân tử thủ tính theo chiều từ C* đến e (phối tử có thứ tự ưu tiên nhỏ nhất); - cuối cùng nhận xét chiều xoay a → b → d coi chúng sắp xếp theo chiều kim đồng hồ hay ngược lại. Nếu cùng chiều kim đồng hồ, carbon thủ tính đó có cấu hình *R* còn ngược lại là *S*. Với ý nghĩa là ***R*** (rectus, phải), ***S*** (sinister, trái).



Hình 5.12: Cách xác định danh pháp *R-S*

Nếu một đồng phân lập thể có cấu hình *R*, đối phân của nó sẽ có cấu hình *S* và ngược lại.

2.4.2 Qui tắc tiếp vị Cahn - Ingold - Prelog

Qui tắc tiếp vị dùng để xác định thứ tự ưu tiên bốn phối tử gắn trên carbon thủ tính, bao gồm những qui tắc chính như sau:

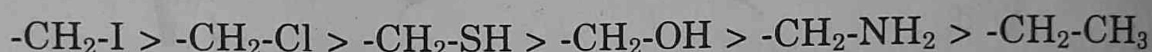
2.4.2.1 *Qui tắc 1*:

- *Qui tắc 1a*: Các nguyên tử nối trực tiếp với carbon thủ tính được sắp theo thứ tự bậc số nguyên tử, ưu tiên thuộc về nguyên tử có bậc số cao hơn. Thí dụ:

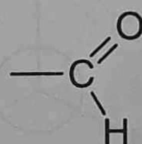
Nguyên tử:	Br	Cl	O	N	C	H
Bậc số nguyên tử:	35	17	8	7	6	1

Thứ tự ưu tiên: Br > Cl > O > N > C > H

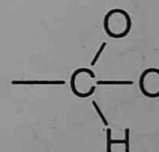
- *Qui tắc 1b*: Nếu hai nguyên tử nối trực tiếp với carbon thủ tính giống nhau, người ta xem đến các phối tử của nó. Nguyên tử nào nối với nguyên tử có bậc số nguyên tử cao hơn thì ưu tiên hơn.

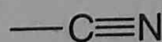

$-CH_2-I > -CH_2-Cl > -CH_2-SH > -CH_2-OH > -CH_2-NH_2 > -CH_2-CH_3$

- *Qui tắc 1c*: Một cách đơn giản, nguyên tử mang nối đa được xem tương đương với nguyên tử có cùng số lượng nối đơn.

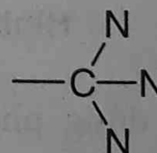


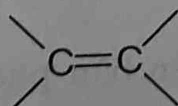
tương đương



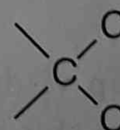


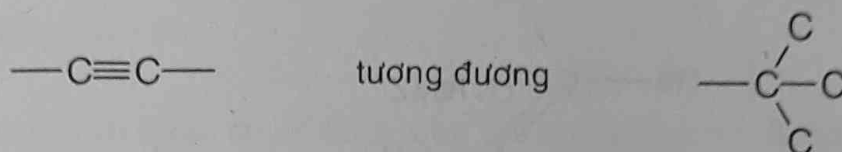
tương đương

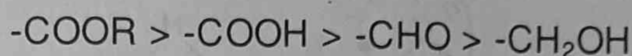


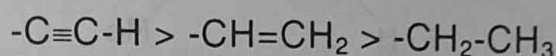


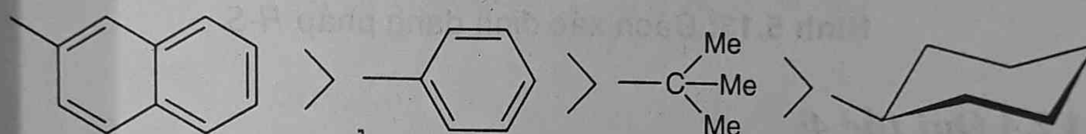
tương đương











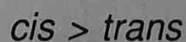
2.4.2.2 *Qui tắc 2*:

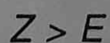
Những nguyên tử đồng vị được sắp theo thứ tự số khối lượng. Thí dụ:



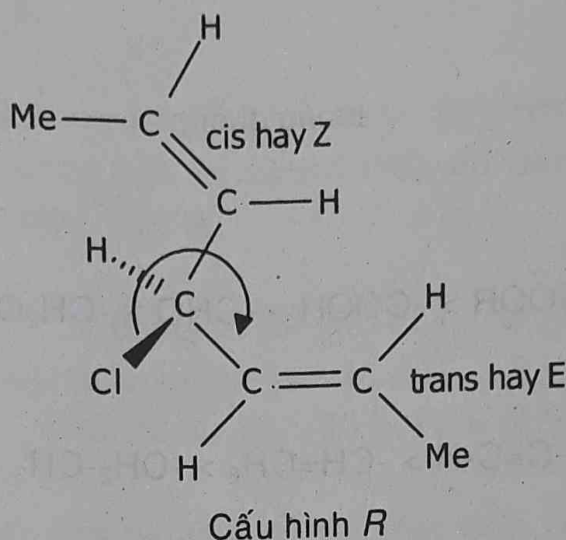
2.4.2.3 *Qui tắc 3*:

Phối tử có cấu hình *cis* và *Z* ưu tiên hơn *trans* và *E*:





Thí dụ: Một đồng phân lập thể của CH_3-CH=CH-CHCl-CH=CH-CH_3, tại C4 có cấu hình *R*.



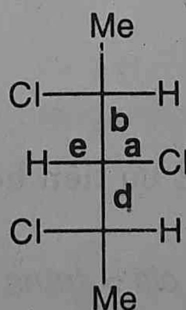
Hình 5.13: Cách xác định danh pháp *R-S*

2.4.2.4 *Qui tắc 4*:

Phối tử có cấu hình *R* ưu tiên hơn phối tử có cấu hình *S*. Qui tắc này thường áp dụng cho các nguyên tử *ngụy-phi đối xứng*.

$$R > S$$

Thí dụ: 2,3,4-tricloropentan, CH_3-CHCl-CHCl-CHCl-CH_3, hợp chất này có một đồng phân lập thể đặc biệt như sau:



Hình 5.15: C3 có cấu hình *R* vì b (2*R*) ưu tiên hơn d (4*S*)

C3 còn gọi là carbon ngụy-phi đối xứng *r*.

2.4.2.5 *Qui tắc 5:*

Với những hợp chất có chứa nhiều carbon thủ tính. Cặp cấu hình giống nhau *R*, *R* và *S*, *S* ưu tiên hơn cặp cấu hình khác nhau *R*, *S* và *S*, *R*. Tổng quát, phối tử có chứa các carbon có cấu hình giống nhau ưu tiên hơn.

R, *R* hoặc *S*, *S* > *R*, *S* hoặc *S*, *R*

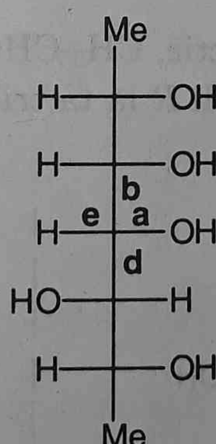
Tương tự

R, *R*, *R* hoặc *S*, *S*, *S* > *R*, *R*, *S* hoặc *S*, *R* , *R*

v.v. ...

Thí dụ:

CH_3-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_3. Một đồng phân lập thể của 2,3,4,5,6-pentahidroxiheptan, C4 có cấu hình *R* vì phối tử **b** (2*S*, 3*S*) ưu tiên hơn phối tử **d** (5*S*, 6*R*).



Hình 5.14: C4 có cấu hình *R*

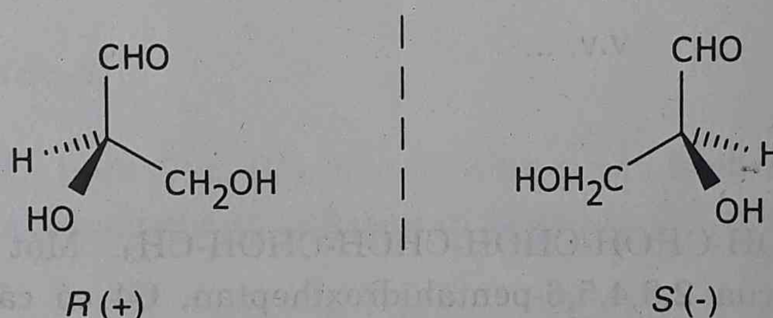
2.4.2.6 *Lưu ý*

- Chỉ có qui tắc 1 là được áp dụng rộng rãi để xác định cấu hình tuyệt đối *R-S*.

- Mặt khác không có một liên hệ gì giữa cấu hình tuyệt đối và chiều của độ quay riêng *d* hay (+) và *l* hay (-).

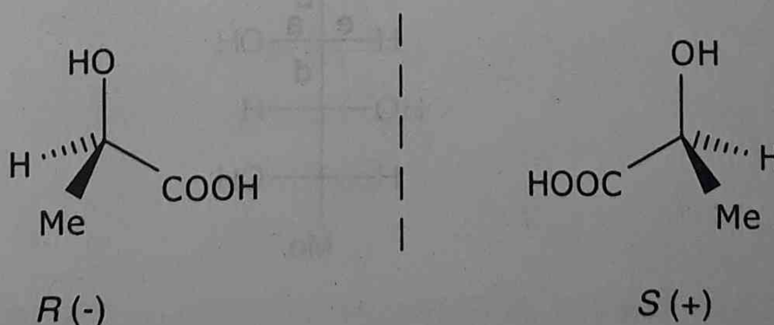
Thí dụ:

-Gliceraldehid, CH_2OH-CHOH-CHO, có cấu hình *R* là hữu triền và cấu hình *S* là tả triền.



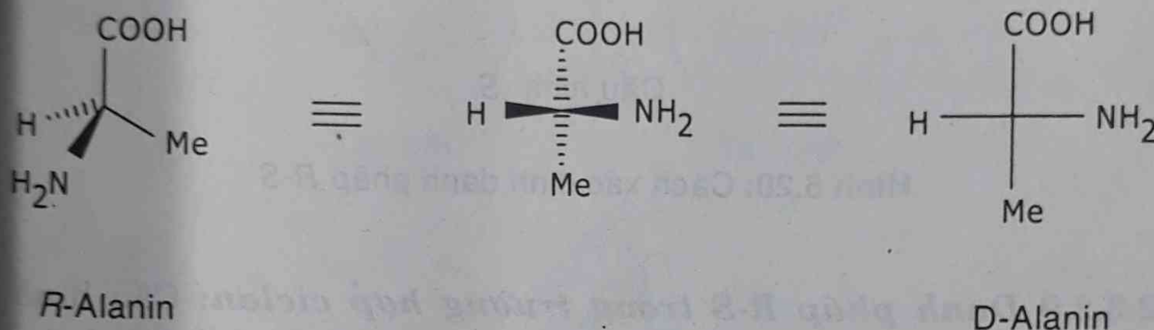
Hình 5.16: Danh pháp *R-S* của gliceraldehid

- Trong khi đó với acid lactic, CH_3-CHOH-COOH, chính cấu hình *S* là hữu triền còn cấu hình *R* là tả triền.



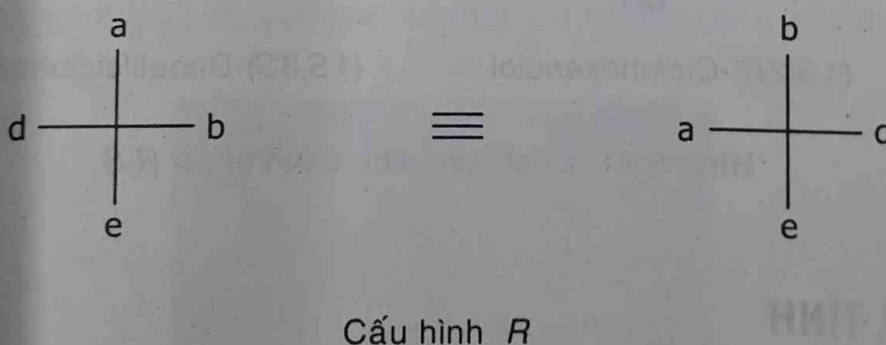
Hình 5.17: Danh pháp *R-S* của acid lactic

2.4.2.7 *Liên quan giữa danh pháp* D-L *và* R-S: Từ cấu hình tuyệt đối *R-S* người ta có thể chuyển sang cấu hình tương đối D-L, nếu tuân theo các qui ước về các cách biểu diễn một carbon thủ tính. Thí dụ với alanin, CH_3-$CHNH_2$-COOH.



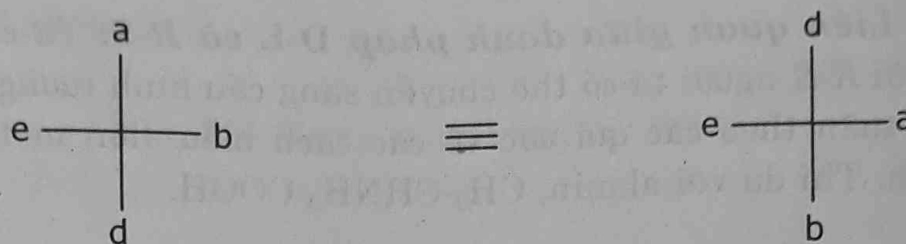
Hình 5.18: Liên quan giữa danh pháp D-L và *R-S*

2.4.2.8 *Cấu hình R-S trong công thức chiếu Fischer*: Sự xác định cấu hình tuyệt đối *R-S* có thể thực hiện trực tiếp trên công thức chiếu Fischer. Nếu phối tử có ưu tiên nhỏ nhất nằm theo đường thẳng đứng (giả sử thứ tự ưu tiên a>b>d>e), chiều thứ tự ưu tiên ba phối tử còn lại sẽ cho ta trực tiếp cấu hình tuyệt đối *R-S*.



Hình 5.19: Cách xác định danh pháp *R-S* với công thức chiếu Fischer

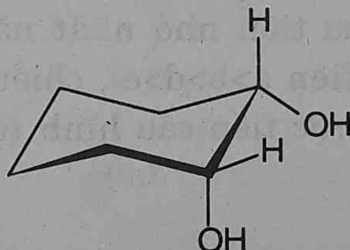
- Nếu phối tử có thứ tự ưu tiên nhỏ nhất nằm theo đường ngang (giả sử a>b>d>e), chiều thứ tự ưu tiên ba phối tử còn lại sẽ cho ta cấu hình *ngược lại* của cấu hình tuyệt đối.



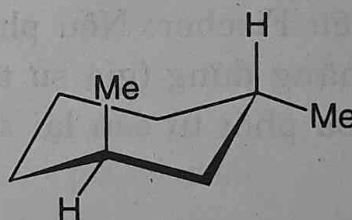
Cấu hình *S*

Hình 5.20: Cách xác định danh pháp *R-S*

2.3.2.9 *Danh pháp R-S trong trường hợp ciclan*: Cấu hình tuyệt đối *R-S* của carbon thủ tính trong các hợp chất chi hoàn cũng được xác định theo những qui tắc nói trên nhưng phức tạp hơn nhiều vì quan sát viên phải nhìn cơ cấu hợp chất theo qui tắc của hình học không gian.



(1*S*,2*R*)-Ciclohexandiol



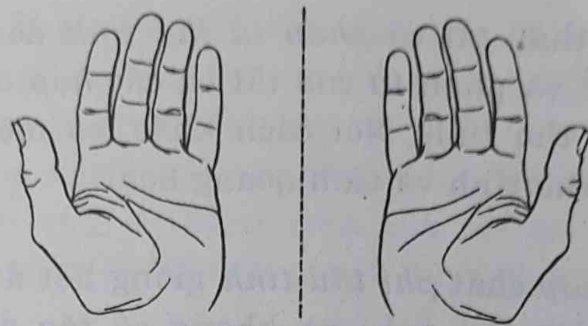
(1*S*,3*S*)-Dimetilciclohexan

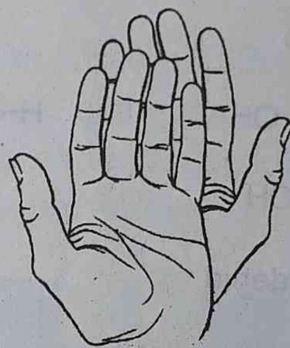
Hình 5.21: Cách xác định danh pháp *R-S*

3 THỦ TÍNH

3.1 ĐỊNH NGHĨA

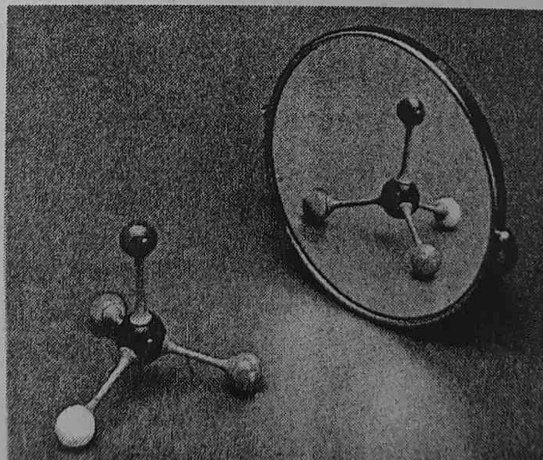
Thủ tính là tính chất của một vật không thể nào chồng khít được lên hình (ảnh) của nó trong (qua) gương phẳng, tương tự tính chất của bàn tay (thủ tính).





Hình 5.22: Thủ tính

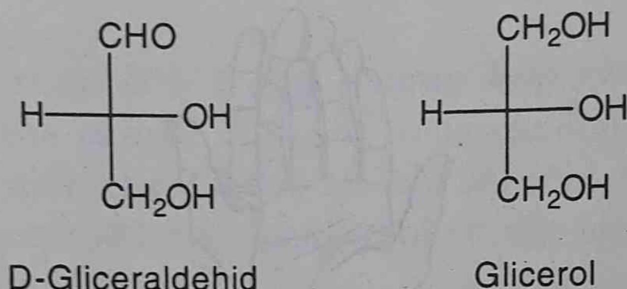
Tương tự, hai phân tử thủ tính cũng giống nhau vì đối xứng nhau qua gương phẳng nhưng không chồng khít lên nhau.



Hình 5.23: Ảnh qua gương phẳng.

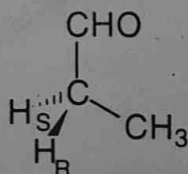
Người ta nhận thấy tất cả *phân tử thủ tính* đều là những hợp chất quang hoạt và phân tử của tất cả các *hợp chất quang hoạt* đều là phân tử thủ tính. Nói cách khác, có một sự *tương hợp hoàn toàn* giữa thủ tính và tính quang hoạt.

Ngược lại, các hợp chất *phi thủ tính* giống hệt ảnh của nó trong gương (chồng khít lên ảnh) và không có tác dụng gì với ánh sáng phân cực. Thí dụ D-gliceraldehid (thủ tính) và glicerol (phi thủ tính).



Hình 5.24: Hợp chất thủ tính và hợp chất phi thủ tính

Carbon phi thủ tính sẽ được gọi là *tiền thủ tính* khi thay thế một phối tử trong hai phối tử giống nhau bởi một phối tử khác, phân tử này trở nên thủ tính. Việc này có nghĩa là hai phối tử của phân tử đó, bề ngoài là không thể phân biệt được, nhưng thật ra là không tương đương với nhau. Thí dụ trong propanal, CH_3CH_2CHO, carbon C2 là *carbon tiền thủ tính* vì hai hidrogen gắn trên C2 không tương đương. Một hidrogen được gọi là H_R và một hidrogen gọi là H_S. Việc đó đưa đến hidrogen *tiền R* (pro-R), H_R và hidrogen *tiền S* (pro-S), H_S.

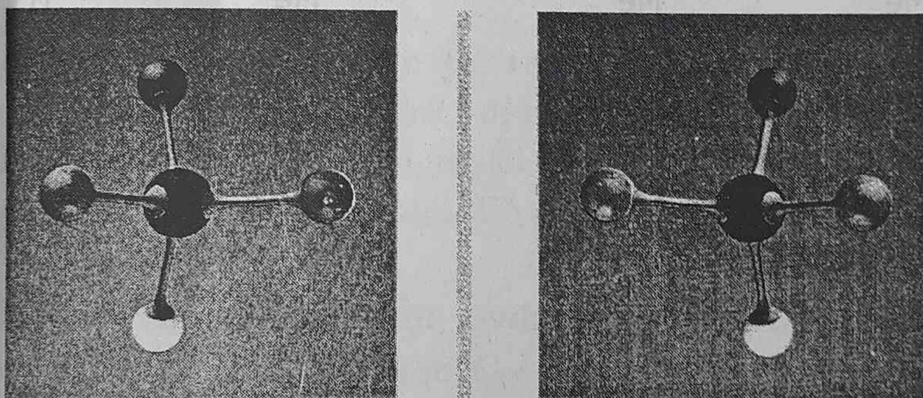


Hình 5.25: Tiền thủ tính

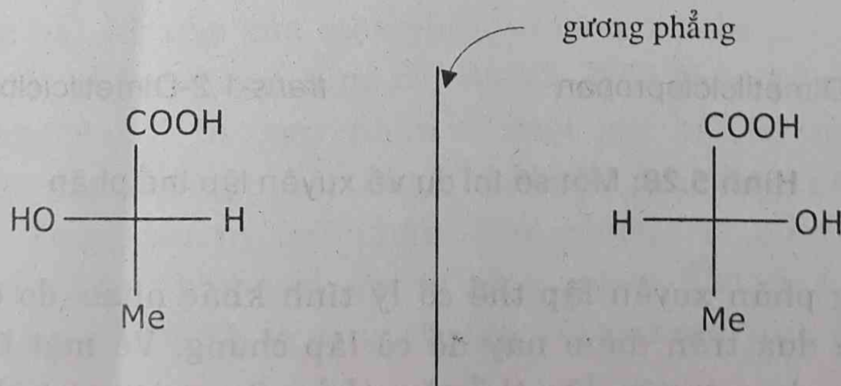
Người ta nhận thấy có một số hợp chất có tính quang hoạt không có chứa carbon thủ tính và ngược lại một số trường hợp có carbon thủ tính nhưng không có tính quang hoạt. Thí dụ trong trường hợp các hợp chất biphenil *o*-trí hoán, acid *meso*-tartric, v.v. Như vậy sự hiện diện của carbon thủ tính trong phân tử không phải là yếu tố quyết định tính quang hoạt của hợp chất hữu cơ.

3.2 ĐỐI PHÂN, XUYÊN LẬP THỂ PHÂN

Hai *đối phân* liên quan với nhau như là *vật và ảnh của nó trong gương*, chúng đối xứng nhau qua gương phẳng, do đó hai phân tử này *không chồng khít lên nhau*. Trước kia, chúng còn được gọi là đối hình, đối túc triền quang.

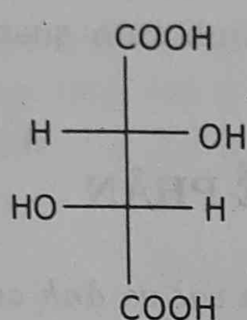


Hình 5.26: Đối xứng qua gương

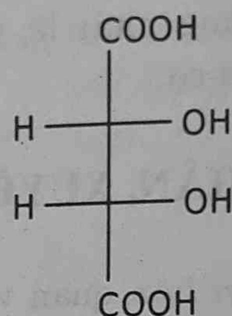


Hình 5.27: Hai đối phân của acid lactic

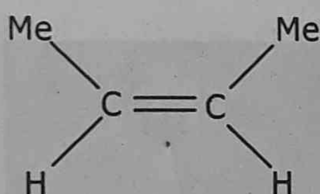
Xuyên lập thể phân cũng là đồng phân lập thể nhưng *không phải là đối phân*, trước kia còn được gọi là bán đối hình. Với ý nghĩa này, đồng phân xuyên lập thể bao gồm cả đồng phân *cis-trans* trong hợp chất có nối đôi và ciclan.



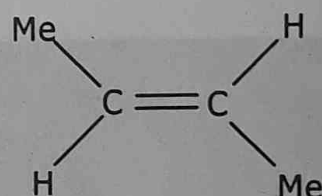
Acid tartric



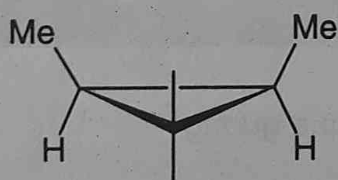
Acid *meso*-tartric



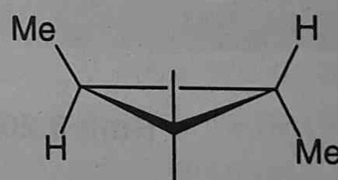
(*Z*)-2-Buten



(*E*)-2-Buten



cis-1,2-Dimetilciclopropan



trans-1,2-Dimetilciclopropan

Hình 5.28: Một số thí dụ về xuyên lập thể phân

Các đồng phân xuyên lập thể có lý tính khác nhau, do đó người ta có thể dựa trên điểm này để cô lập chúng. Về mặt hóa tính, các đồng phân xuyên lập thể cho phản ứng tương tự như nhau, nhưng không y hệt nhau.

3.3 TÍNH ĐỐI XỨNG TRONG PHÂN TỬ HỮU CƠ

Từ lâu người ta đã nhận thấy tính quang hoạt của một hợp chất có liên quan đến tính đối xứng trong phân tử của hợp chất đó (Pasteur).

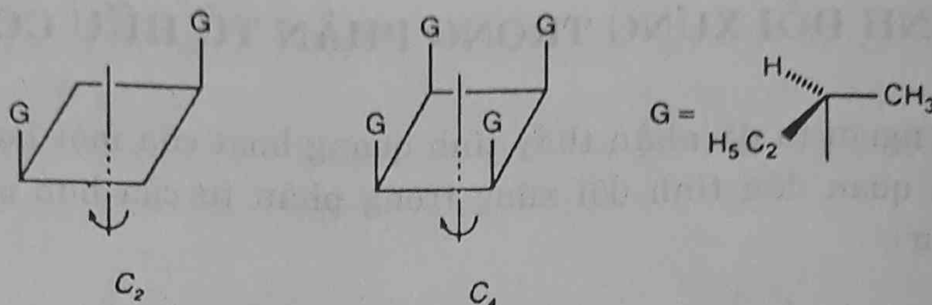
Điều kiện ắt có và đủ để một hợp chất có tính quang hoạt là phân tử của hợp chất không chồng khít lên hình của nó trong gương phẳng. Chính *nhóm điểm đối xứng* của phân tử quyết định điều kiện này. Muốn xác định nhóm điểm đối xứng của một phân tử ta cần biết khái niệm về các *phép đối xứng* để từ đó xác định được các *phần tử đối xứng* trong phân tử.

3.3.1 Phép đối xứng phân tử

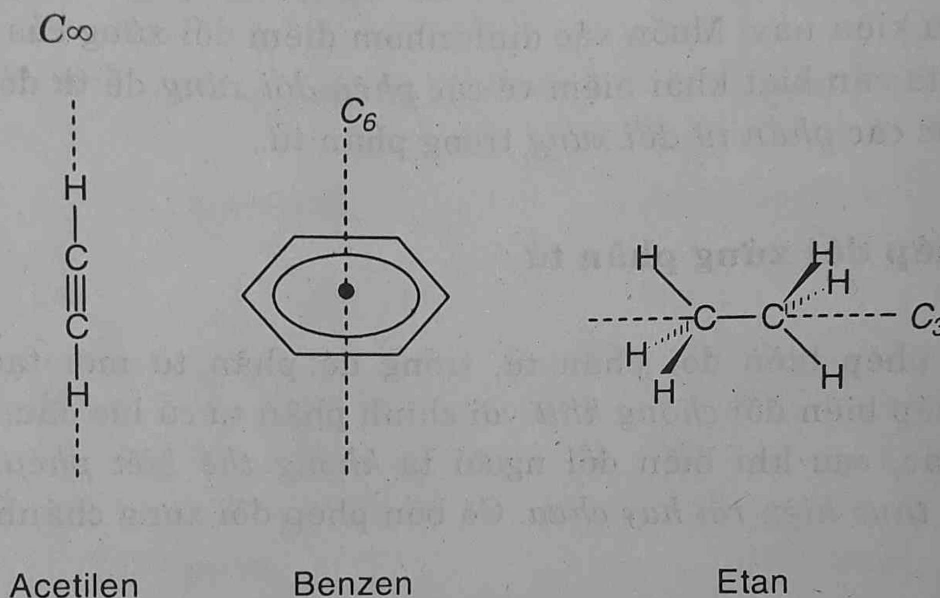
Là một phép biến đổi phân tử, trong đó phân tử mới tạo ra trong phép biến đổi *chồng khít* với chính phân tử cũ lúc đầu. Nói cách khác, sau khi biến đổi người ta *không thể biết phép đối xứng đã thực hiện rồi hay chưa*. Có bốn phép đối xứng chánh:

3.3.1.1 *Sự quay quanh một trục*: Một trục được gọi là *trục quay đối xứng* bậc n, ký hiệu C_n, nếu ta quay phân tử chung quanh trục này một góc bằng 360°/n phân tử mới sẽ chồng khít với phân tử lúc đầu.

Một trục bất kỳ nào của một phân tử cũng có thể là trục C_1 và bất kỳ một phân tử nào cũng có trục C_1. Nếu phân tử chồng khít với chính nó khi ta quay phân tử một góc bất kỳ quanh một trục, trục này được gọi là trục C_∞, thí dụ trục liên nhân trong acetilen. Trong trường hợp phân tử có nhiều trục quay, trục nào có chỉ số **n** lớn nhất được gọi là *trục chánh*. Thí dụ etan ở cấu trạng lệch có trục C_3 là trục chánh; với benzen trục C_6 là trục chánh.



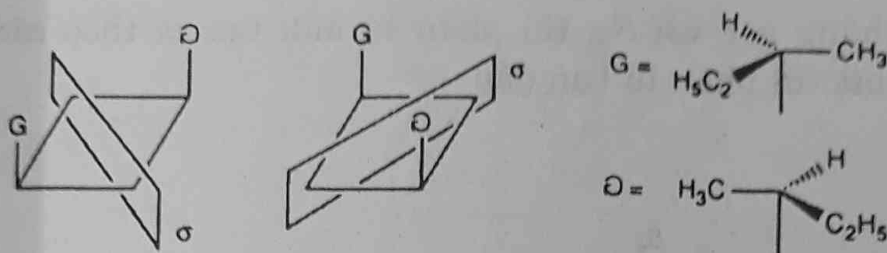
Hình 5.29: Trục đối xứng



Hình 5.30: Thí dụ về trục đối xứng

3.3.1.2 ***Sự phản chiếu trong mặt phẳng***: *Mặt phẳng đối xứng* σ của một phân tử là mặt phẳng chia phân tử ra làm hai phần giống hệt nhau, phần này là ảnh của phần kia qua gương phẳng σ và ngược lại. Phép đối xứng này còn gọi là *phép phản chiếu.*

Có ba loại mặt phẳng đối xứng: σ_v, mặt phẳng đối xứng chứa trục chính, thí dụ trong *cis*-1,2-dicloroetilen; σ_h, mặt phẳng đối xứng thẳng góc với trục chính, thí dụ trong ciclopropan; σ_d, mặt phẳng đối xứng chứa trục chính và chia góc của hai trục C_2 làm hai phần bằng nhau, cũng xảy ra trong ciclopropan.



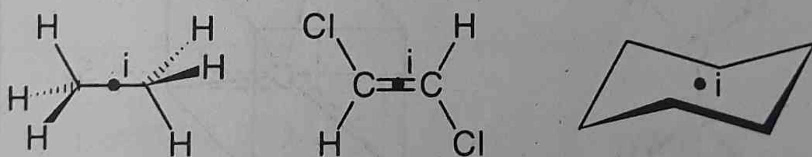
Hình 5.31: Mặt phẳng đối xứng

3.3.1.3 ***Sự nghịch chuyển qua một điểm*:** Một phân tử có một *tâm đối xứng* ***i*** (điểm nghịch chuyển) khi phân tử chứa những cặp nguyên tử nằm thẳng hàng với *i* và cách đều *i*.



Hình 5.32: Tâm đối xứng

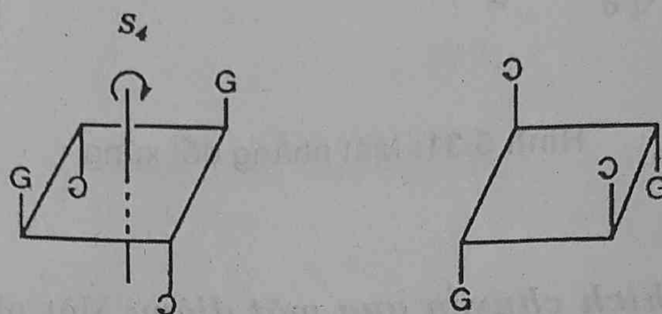
Thí dụ trong etan, *trans*-1,2-dicloroetilen, ciclohexan, ...



Hình 5.33: Thí dụ về tâm đối xứng

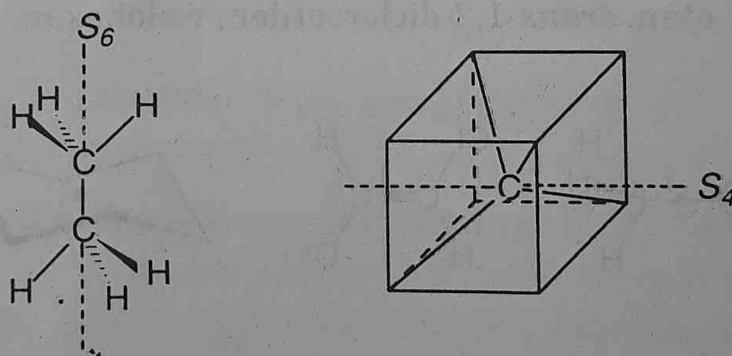
3.3.1.4 ***Sự quay quanh một trục sau đó phản chiếu qua một mặt phẳng thẳng góc với trục này*:** Trục vừa nói trên được gọi là *trục luân phiên đối xứng* S_n, có được khi ta quay phân tử một góc bằng 360°/n rồi sau đó phản chiếu qua một mặt

phẳng thẳng góc với S_n, thì phân tử mới tạo ra theo cách này chồng khít với phân tử ban đầu



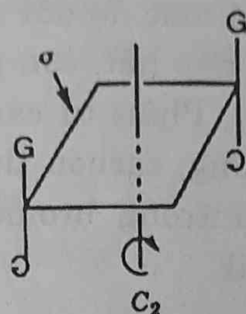
Hình 5.34: Trục luân phiên đối xứng

Thí dụ trục S_6 trong cấu trạng lệch của etan, ba trục S_4 trong metan ...



Hình 5.35: Thí dụ về trục luân phiên đối xứng

Một phân tử hợp chất hữu cơ có thể có một hoặc nhiều ***phần tử đối xứng*** như: *trục đối xứng, mặt phẳng đối xứng, tâm đối xứng, trục luân phiên đối xứng.*



Hình 5.36 Phân tử vừa có trục C_2 vừa có mặt phẳng σ

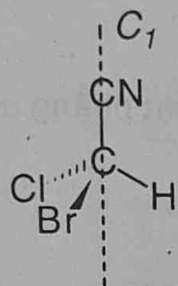
3.3.2 Nhóm điểm đối xứng

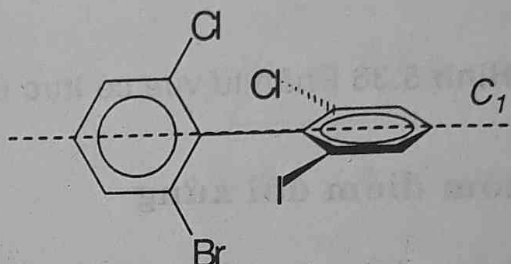
Nhóm điểm đối xứng là tập hợp các phép đối xứng của một phân tử. Một nhóm điểm đối xứng có thể có *một hoặc đủ* các phép đối xứng. Trong số các nhóm điểm đối xứng chỉ có nhóm điểm $\boldsymbol{C_1}$, $\boldsymbol{C_n}$, và $\boldsymbol{D_n}$ là *tương hợp* với thủ tính. Một phân tử thủ tính không được có những nhóm điểm đối xứng phản chiếu, nghịch chuyển hay luân phiên đối xứng. Thủ tính của một phân tử tùy thuộc vào nhóm điểm đối xứng của phân tử đó.

Bảng 5.1: Nhóm điểm đối xứng

Bất đối xứng	**Không bất đối xứng**
C_1 (không có C_n) C_n (chỉ có C_n) D_n (C_n + nC_2)	C_s (chỉ có σ) C_i (chỉ có i) S_n (không có σ) C_{nv} (C_n + nσ_v) C_{nh} (C_n + nσ_h) D_{nd} (C_n + nC_2 + nσ_v) D_{nh} (C_n + nC_2 + nσ_v + σ_h) T_d (4C_3 + 3C_2 +σ_v) O_h (3C_4 + 3σ)

3.3.2.1 *Nhóm điểm C_1* có mức độ đối xứng thấp nhất hay không có một phần tử đối xứng nào hết, còn gọi là *phi đối xứng*, không có trục C_n chỉ có trục C_1. Phân tử các hợp chất này thuộc loại Cabde. Carbon phi đối xứng, carbon thủ tính chủ yếu nằm trong nhóm điểm này. Thí dụ trong bromocloroacetonitril, 2-bromo-2',6-dicloro-6'-iodobiphenil.

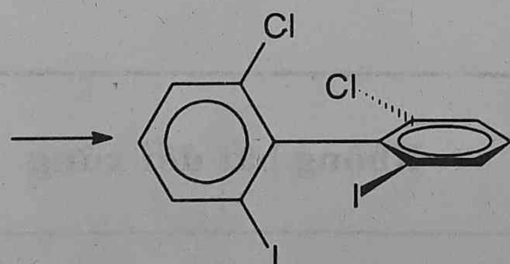


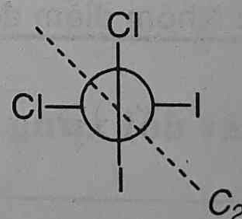


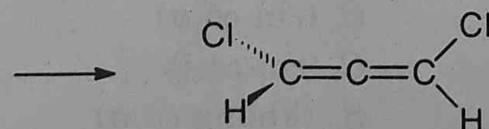
Bromocloroacetonitril 2-Bromo-2',6-dicloro-6'-iodobiphenil

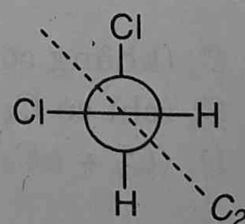
Hình 5.37: Một số thí dụ về nhóm điểm C_1

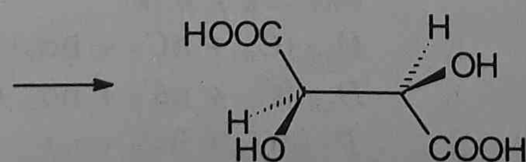
3.3.2.2 *Nhóm điểm C_n* (n≠1) chứa phần tử đối xứng là trục quay C_n, trong đó thường gặp nhất là nhóm điểm C_2 thí dụ như

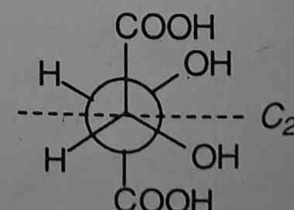








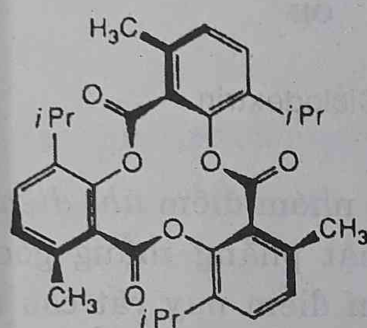




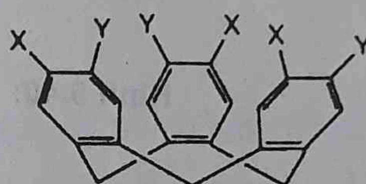
Hình 5.38: Một số thí dụ về nhóm điểm C_2

trong acid tartric, 1,3-dicloroalen, các biphenil thủ tính có hai nhân mang các phối tử giống nhau như 2,2'-dicloro-6,6'-diiodobiphenil ...

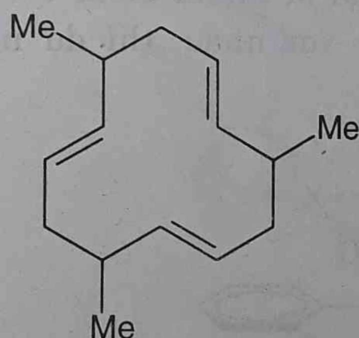
Nhóm điểm C_3 thì hiếm hơn bắt gặp trong tri-*o*-timotid hay dẫn xuất của ciclotriveratrilen (không có chứa carbon thủ tính) hoặc có sự hiện diện của carbon thủ tính như trong *trans,trans,trans*-3,7,11-trimetilciclododeca-1,5,9-trien.



Tri-*o*-timotid



Ciclotriveratrilen

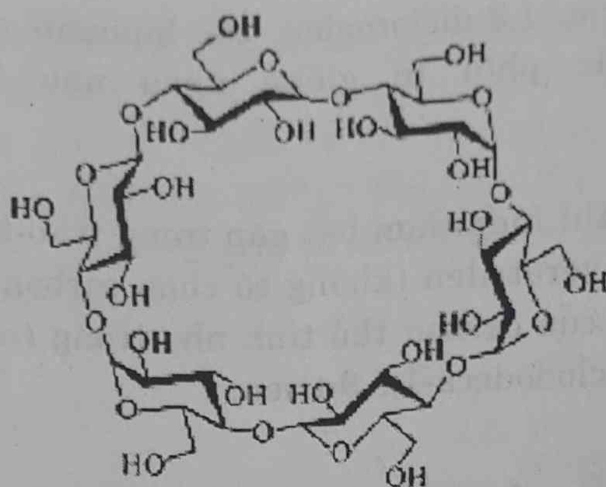


trans,trans,trans-3,7,11-trimetilciclododeca-1,5,9-trien.

Hình 5.39: Một số thí dụ về nhóm điểm C_3

Nhóm điểm C_4 đã được nhận thấy có trong ciclobutan có trục đối xứng C_4 trong **Hình 5.29**

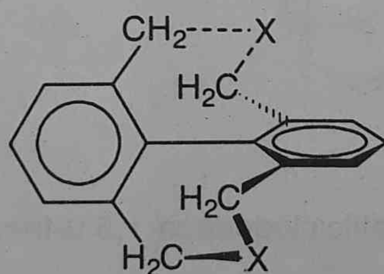
Nhóm điểm C_6 được tìm thấy trong hợp chất α-ciclodextrin (ciclohexaamiloz)



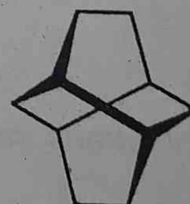
Hình 5.40: α -Ciclodextrin

3.3.2.3 ***Nhóm điểm D_n*****:** còn gọi là nhóm điểm *nhị diện*, phân tử chứa n trục C_2 nằm trong một mặt phẳng thẳng góc với trục chánh C_n. Sự đối xứng trong nhóm điểm này rất cao tuy nhiên chúng lại là những hợp chất thủ tính.

Nhóm điểm D_2, còn gọi là nhóm điểm ***V*** (**Vierergruppe, Đức**), có ba trục C_2 thẳng góc với nhau, thí dụ như trong *o,o'*-biphenil kiều hoàn, twistan ...



o,o'-Biphenil kiều hoàn

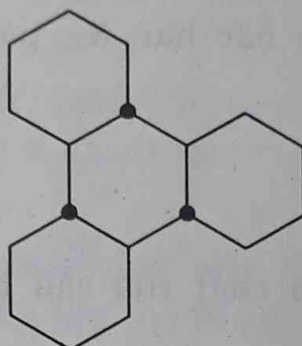


Twistan

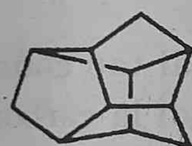
Hình 5.41: Một số thí dụ về nhóm điểm D_2

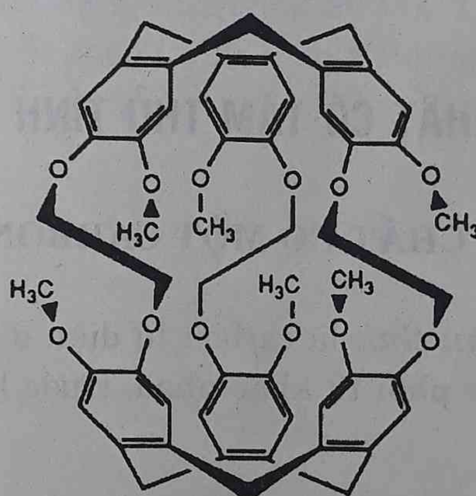
Hợp chất hữu cơ đầu tiên có tính quang hoạt thuộc nhóm điểm D_3 được tìm thấy là *trans-transoid-trans-transoid-trans-*perhidrotriphenilen, một thí dụ khác cũng rất lý thú là

trishomocuban và một nhị phân (dimer) của ciclotriveratrilen vừa nói ở trên.



trans-transoid-trans-transoid-trans-perhidrotriphenilen





Trishomocuban   Ciclotriveratrilen dimer

Hình 5.42:Một số thí dụ về nhóm điểm $\boldsymbol{D_3}$

Cho đến nay chưa có phân tử hữu cơ nào thuộc nhóm điểm $\boldsymbol{D_4}$ được tổng hợp. Nhưng có hai hợp chất vô cơ của Nb(IV) chứa sự đối xứng này, thu được dưới dạng hỗn hợp tiêu triền.

Chỉ có nhóm điểm C_1 là *phi đối xứng* còn C_n và D_n là *bất đối xứng* (ngược lại với không bất đối xứng). Do đó những nhóm điểm còn lại là những nhóm điểm *không bất đối xứng*.

Do đó, người ta còn cho rằng điều kiện tổng quát để cho một phân tử có tính quang hoạt là nó không được có trục luân phiên đối xứng trong phân tử (trục bậc một, S_1, tương đương với mặt phẳng đối xứng và trục bậc hai, S_2, tương đương với tâm đối xứng).

Chú ý:

- Đối phân là một tính chất của cấu hình cũng như của cấu trạng.

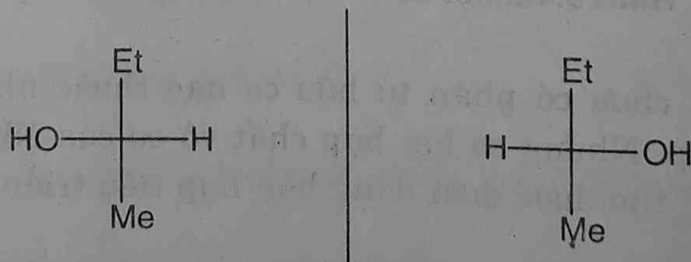
- Khi cấu hình là thủ tính thì tất cả các cấu trạng của nó cũng thủ tính.

4 HỢP CHẤT CÓ TÂM THỦ TÍNH LÀ CARBON

4.1 HỢP CHẤT CÓ MỘT CARBON THỦ TÍNH

Carbon thủ tính là carbon tứ diện ở trạng thái tạp chủng sp^3, có mang bốn phối tử khác nhau, trước kia còn gọi là carbon phi đối xứng.

Hợp chất chứa một carbon thủ tính C*abde luôn luôn có hai đối phân: một chất tả triền *l* (-) và một chất hữu triền *d* (+). Thí dụ 2-butanol, $CH_3C^*HOHCH_2CH_3$.



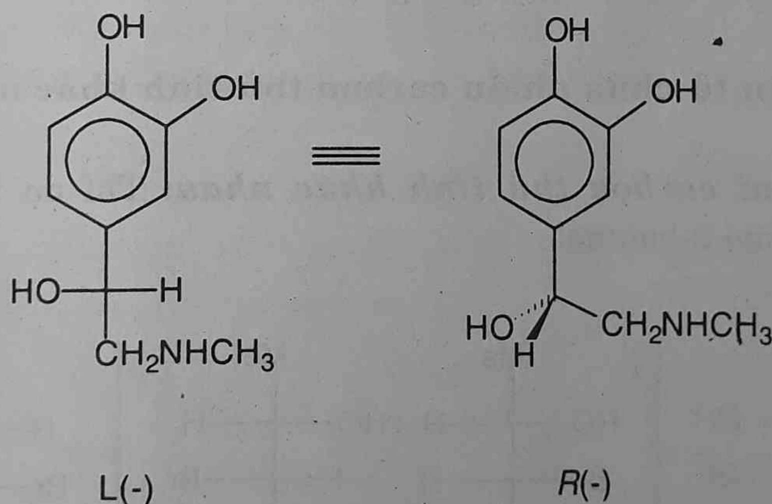
Hình 5.43: Hai đối phân của 2-butanol

Hai đối phân có các lý tính *vô hướng* như điểm chảy, điểm sôi, tỉ trọng, chỉ số khúc xạ ... giống hệt nhau, còn các lý tính *hữu hướng* như: triền quang, tán sắc triền quang ... khác nhau.

Về mặt hóa tính, hai đối phân có các phản ứng y hệt nhau, ngoại trừ dưới tác dụng của enzim và các tác chất thủ tính.

Hoạt tính sinh học của một số hợp chất thủ tính tùy thuộc rất rõ ràng vào cơ cấu đồng phân lập thể của chúng. Thí dụ một số hợp chất có dược tính:

- Adrenalin có dược tính mạnh hay yếu tùy theo đối phân. Dạng tả triền có hoạt tính mạnh hơn dạng hữu triền 20 lần. Cấu hình tuyệt đối của dạng tả triền là *R* theo Cahn-Ingold-Prelog hoặc L theo Fisher.



Hình 5.44: Adrenalin, 1-(3,4-dihidroxiphenil)-2-metilaminoetanol

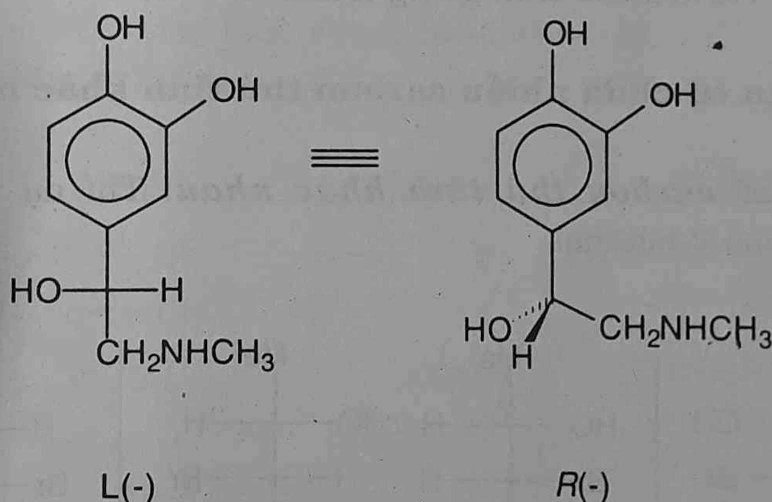
- Dạng hữu triền của Amphetamin (Dexaphetamin) có dược tính mạnh hơn dạng tả triền hai lần. Dạng này có cấu hình tuyệt đối là *S* hoặc L theo Fisher.

Hai đối phân có các lý tính *vô hướng* như điểm chảy, điểm sôi, tỉ trọng, chỉ số khúc xạ ... giống hệt nhau, còn các lý tính *hữu hướng* như: triền quang, tán sắc triền quang ... khác nhau.

Về mặt hóa tính, hai đối phân có các phản ứng y hệt nhau, ngoại trừ dưới tác dụng của enzim và các tác chất thủ tính.

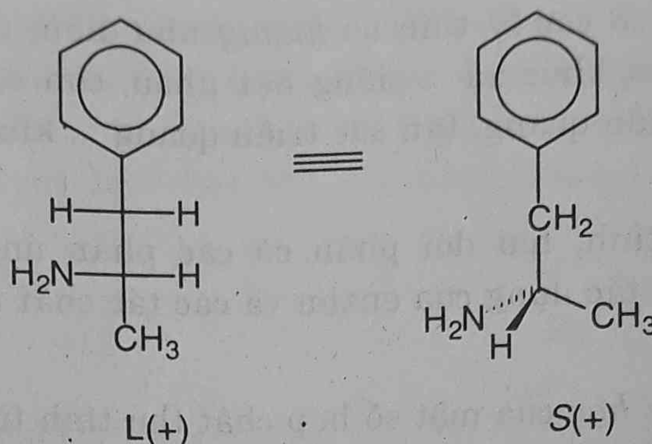
Hoạt tính sinh học của một số hợp chất thủ tính tùy thuộc rất rõ ràng vào cơ cấu đồng phân lập thể của chúng. Thí dụ một số hợp chất có dược tính:

- Adrenalin có dược tính mạnh hay yếu tùy theo đối phân. Dạng tả triền có hoạt tính mạnh hơn dạng hữu triền 20 lần. Cấu hình tuyệt đối của dạng tả triền là *R* theo Cahn-Ingold-Prelog hoặc L theo Fisher.



Hình 5.44: Adrenalin, 1-(3,4-dihidroxiphenil)-2-metilaminoetanol

- Dạng hữu triền của Amphetamin (Dexaphetamin) có dược tính mạnh hơn dạng tả triền hai lần. Dạng này có cấu hình tuyệt đối là *S* hoặc L theo Fisher.



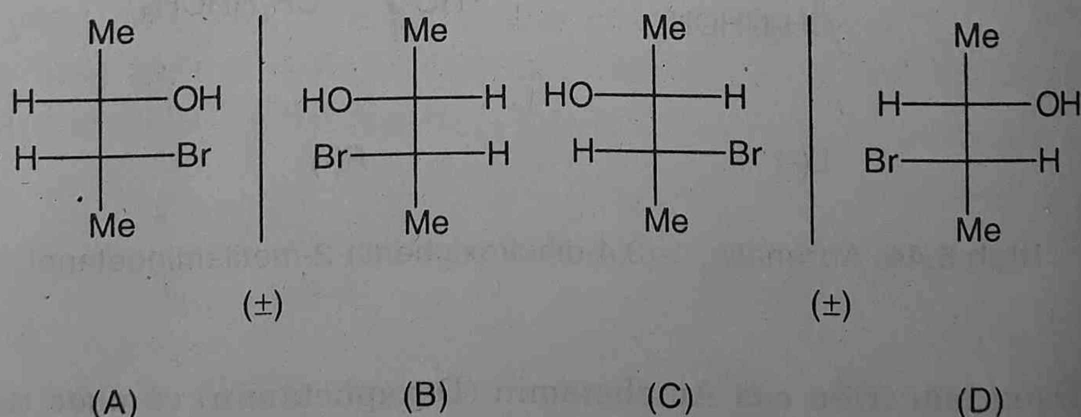
Hình 5.45: Dexaphetamin: 1-phenil-2-aminopropan

4.2 HỢP CHẤT CÓ NHIỀU CARBON THỦ TÍNH

Một phân tử càng có nhiều carbon thủ tính, tổng số đồng phân quang học sẽ càng gia tăng. Số đồng phân quang học này giảm khi có các carbon thủ tính giống nhau.

4.2.1 Phân tử chứa nhiều carbon thủ tính khác nhau

4.2.1.1 *Hai carbon thủ tính khác nhau*: Thí dụ với trường hợp 3-bromo-2-butanol.



Hình 5.46: Các đồng phân quang học của 3-bromo-2-butanol

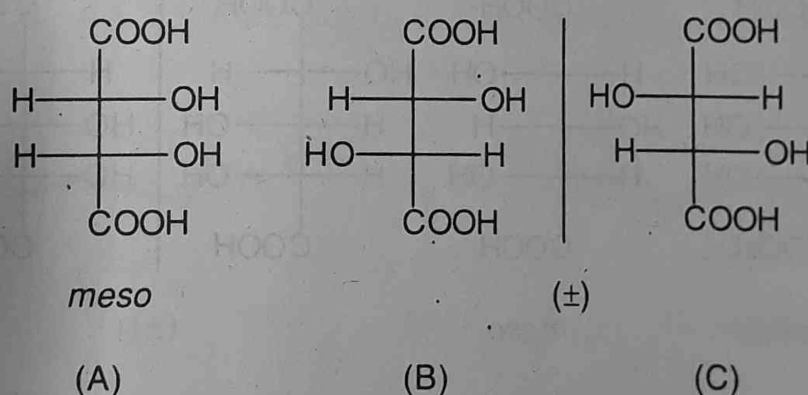
Hợp chất trên chứa hai carbon thủ tính cho nên có bốn đồng phân quang học (A), (B), (C) và (D) chia ra làm hai cặp đối phân (A) (B) và (C) (D). Hay nói cách khác các hợp chất này có thể tạo thành hai *hỗn hợp tiêu triền* [hỗn hợp đồng phân tử (A) (B) và (C) (D)].

Còn (A) với (C), (A) với (D) cũng như (B) với (C), (B) với (D) là những cặp xuyên lập thể phân

4.2.1.2 *Nhiều carbon thủ tính*: Nếu có n carbon thủ tính khác nhau sẽ có 2^n đồng phân quang học chia thành từng cặp đối phân và 2^{n-1} hỗn hợp tiêu triền.

4.2.2 Phân tử có carbon thủ tính giống nhau

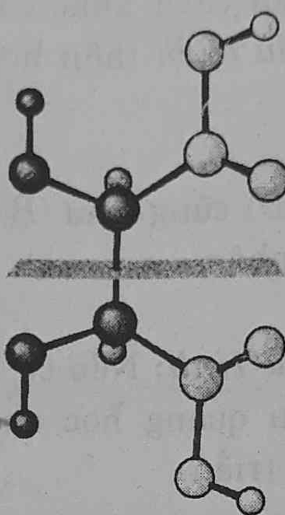
4.2.2.1 *Hai carbon thủ tính giống nhau*: Thí dụ trường hợp acid tartric, hai carbon C2 và C3 mang những nhóm trí hoán giống nhau. Việc này làm cho acid tartric chỉ có ba đồng phân quang học thay vì bốn.



Hình 5.47: Các đồng phân quang học của acid tartric

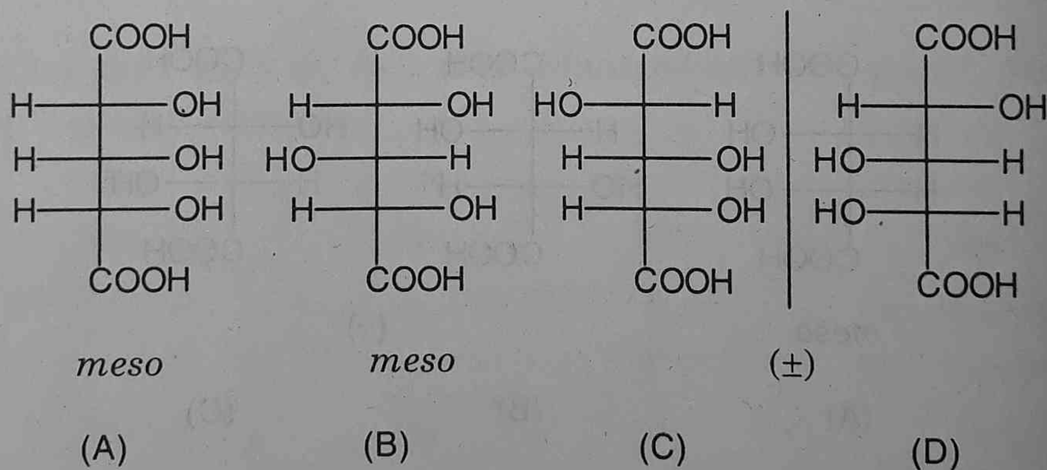
Vì đồng phân (A) có một mặt phẳng đối xứng đi qua giữa hai carbon thủ tính C2 và C3 làm cho (A) và ảnh của nó qua gương chồng khít lên nhau, nghĩa là y hệt nhau. Do đó hợp chất này không có tính quang hoạt và được gọi là hợp chất *meso*.

Hai đồng phân quang học còn lại là (B) và (C) là hai đối phân, và là hai xuyên lập thể phân với (A).



Hình 5.48: Acid *meso*-tartric

4.2.2.2 *Nhiều carbon thủ tính giống nhau*: Tổng số đồng phân quang học luôn luôn nhỏ hơn 2^n (n là số carbon thủ tính). Thí dụ acid trihidroxiglutaric HOOC-CHOH-CHOH-CHOH-COOH



Hình 5.49: Các đồng phân quang học của acid trihidroxiglutaric

Trong trường hợp này số hợp chất *meso* tăng lên, thí dụ như (A) và (B). Mặt phẳng đối xứng trong phân tử bây giờ đi ngang qua carbon trung tâm C3. Nếu hai carbon C2 và C4 có cấu hình

giống nhau thì C3 sẽ không có tính thủ tính. Nhưng nếu C2 và C4 có cấu hình trái nhau C3 trở nên thủ tính, nhưng phân tử vẫn tiêu triền, trong trường hợp này người ta gọi C3 là tâm *ngụy thủ tính*.

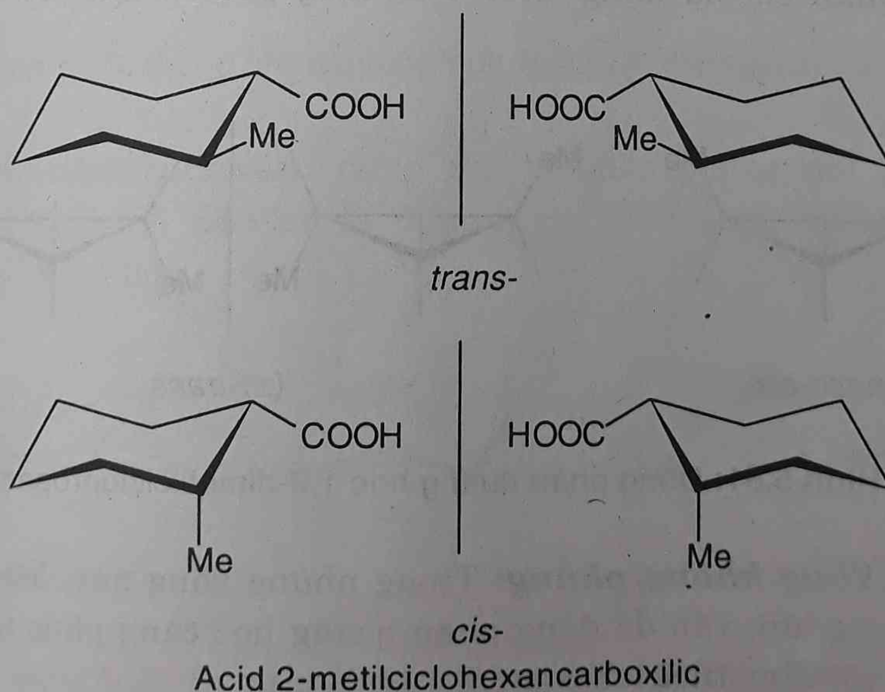
5 HỢP CHẤT CHI HOÀN

5.1 HỢP CHẤT CHI HOÀN TRÍ HOÁN

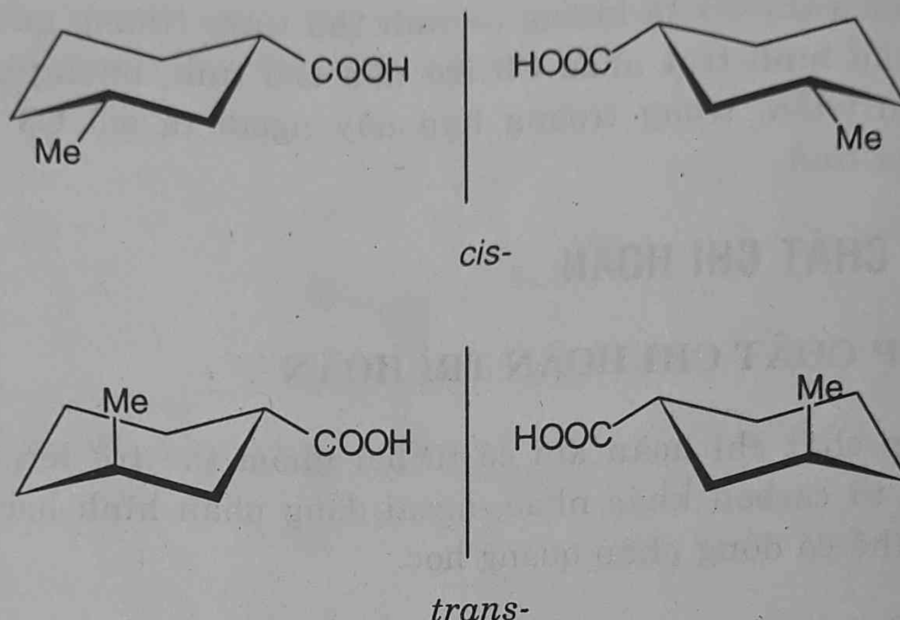
Các hợp chất chi hoàn khi có từ hai nhóm thế trở lên tại hai nguyên tử carbon khác nhau, ngoài đồng phân hình học chúng còn có thể có đồng phân quang học.

5.1.1 Hai nhóm trí hoán khác nhau

Thí dụ trường hợp acid metilciclohexancarboxilic có mang hai nhóm thế khác nhau là -Me và -COOH. Do đó với acid 2-metilciclohexancarboxilic và 3-metilciclohexancarboxilic ngoài đồng phân *cis-trans*, hai acid này có thêm đồng phân quang học cho từng trường hợp *cis-*, *trans-*. Trừ trường hợp acid 4-metilciclohexancarboxilic thì chỉ có đồng phân *cis-trans* vì lúc bấy giờ C1 và C4 không còn là carbon thủ tính nữa.



Acid 2-metilciclohexancarboxilic

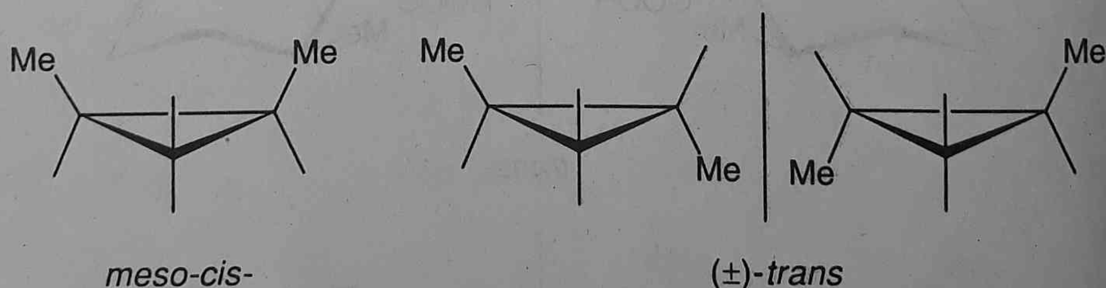


Acid 3-metilciclohexancarboxilic

Hình 5.50: Đồng phân quang học acid metilciclohexancarboxilic

5.1.2 Hai nhóm trí hoán giống nhau

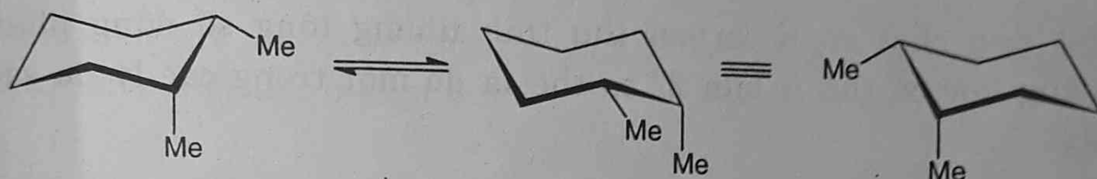
5.1.2.1 *Vòng nhỏ*: Thí dụ trường hợp 1,2-dimetilciclopropan. Đồng phân cis- là dạng *meso* còn đồng phân *trans-* có hai đối phân.



Hình 5.51: Đồng phân quang học 1,2-dimetilciclopropan

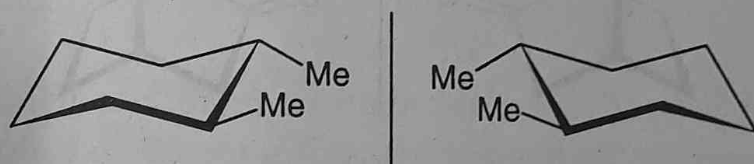
5.1.2.2 *Vòng không phẳng*: Trong những vòng này, kích thước vòng càng lớn, vấn đề đồng phân quang học càng phức tạp hơn. Thí dụ với dimetilciclohexan:

***cis*-1,2-Dimetilciclohexan:** có hai đồng phân cấu trạng ea và ae tương đương với nhau biến đổi lẫn nhau dễ dàng, hai đồng phân này lại là hai đối phân với nhau. Suy ra *cis*-1,2-dimetilciclohexan là một *hỗn hợp tiêu triền tự nhiên.*



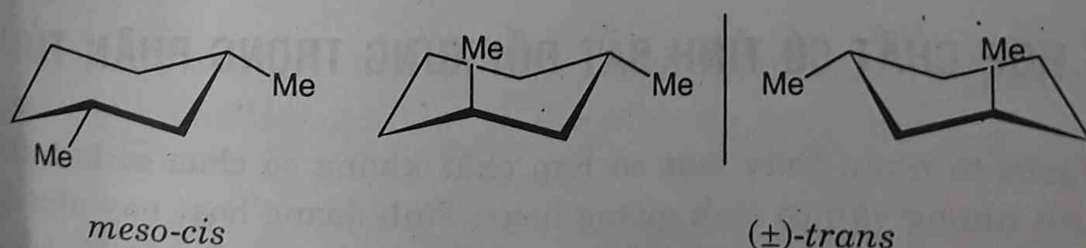
Hình 5.52: Đồng phân quang học *cis*-1,2-dimetilciclohexan

***trans*-1,2-Dimetilciclohexan:** có cấu trạng *ee* bền hơn *aa*, do đó chỉ lý luận trên cấu trạng *ee*. Cấu trạng này có hai đối phân bình thường.



Hình 5.53: Đồng phân quang học *trans*-1,2-dimetilciclohexan

1,3-Dimetilciclohexan: dạng *cis-* có mặt phẳng đối xứng đi ngang C2 và C5 nên nó là dạng *meso*. Còn dạng *trans-* thì có thể tách hai được.



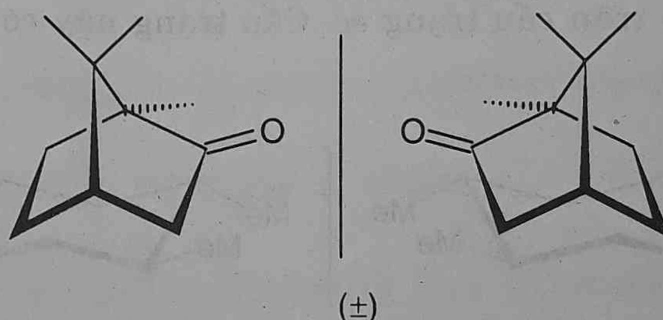
Hình 5.54: Đồng phân quang học 1,3-dimetilciclohexan

1,4-Dimetilciclohexan: giống như các trường hợp trí hoán 1,4 khác trên vòng ciclohexan chỉ có đồng phân *cis-trans*, không có đồng phân quang học.

5.2 SỰ SUY GIẢM TỔNG SỐ ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC

Một hợp chất có n carbon thủ tính nhưng tổng số đồng phân quang học có thể ít hơn 2^n có thể là do một trong các lý do sau đây:

- Sự tạo vòng, thí dụ camphor có hai carbon thủ tính nhưng chỉ có hai đối phân, đó cũng là trường hợp chung của những hợp chất kiều hoàn.



Hình 5.55: Đồng phân quang học camphor

- Có chứa một phần tử đối xứng trong vòng thường là mặt phẳng hoặc tâm đối xứng. Thí dụ *cis*-1,3-dimetilciclohexan trong **Hình 5.54**

6 HỢP CHẤT CÓ TÍNH BẤT ĐỐI XỨNG TRONG PHÂN TỬ

Người ta nhận thấy một số hợp chất không có chứa carbon thủ tính nhưng vẫn có tính quang hoạt. Tính quang hoạt này như đã nói trên đó là do sự bất đối xứng trong phân tử. Sự bất đối xứng có được là do trong phân tử có chứa những phần tử thủ tính

khác với tâm thủ tính như: - trục thủ tính; - mặt phẳng thủ tính; - tính loa triền.

6.1 ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC CÓ TRỤC THỦ TÍNH

Người ta nhận thấy rằng đồng phân quang học tùy thuộc vào sự hiện diện của một trục thủ tính xảy ra trong trường hợp các hợp chất: alen, spiran, biphenil ...

6.1.1 Danh pháp cấu hình

Các đồng phân quang học có một *trục thủ tính* thay vì một tâm thủ tính cũng có thể sử dụng danh pháp cấu hình *R-S*, nhưng phải tuân theo một số qui tắc như sau:

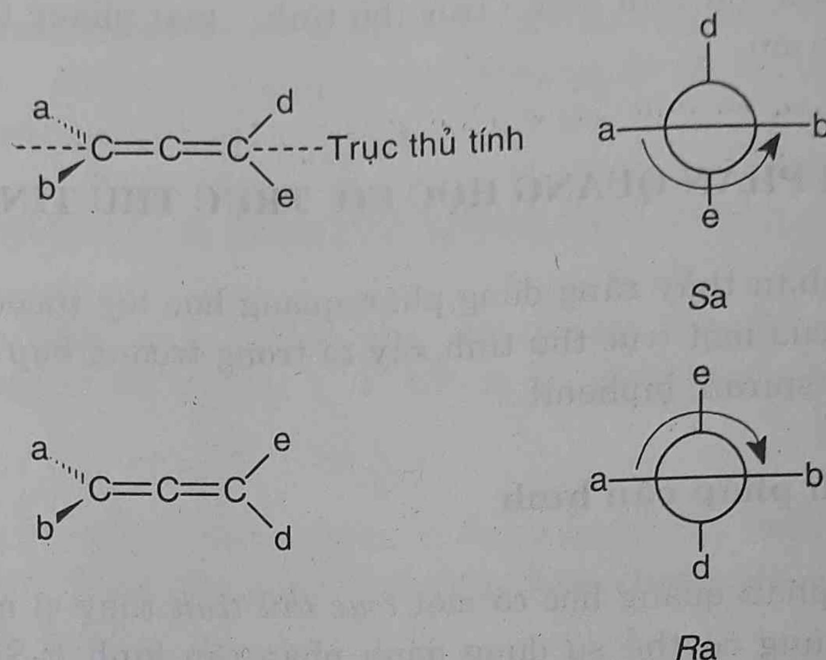
- Đầu tiên nhìn phân tử dọc theo trục thủ tính (từ phía đầu trục nào cũng được).

- Sau đó, chiếu các nhóm trí hoán lên mặt phẳng thẳng góc với trục thủ tính. Lúc đó công thức chiếu phân tử *tựa* như công thức chiếu Newman với qui ước các nhóm trí hoán ở gần (thuộc carbon) phía trước, các nhóm trí hoán ở xa (thuộc carbon) phía sau.

- Sắp thứ tự ưu tiên hai nhóm trí hoán gần quan sát viên trước, sau đó đến hai nhóm trí hoán ở phía sau theo qui tắc tiếp vị Cahn-Ingold-Prelog, giả sử a>b và d>e.

- Nếu thứ tự a→b→d theo chiều kim đồng hồ hợp chất tương ứng sẽ có cấu hình ***Ra***, ngược lại có cấu hình **Sa**, với **a** nghĩa là trục (**axial**).

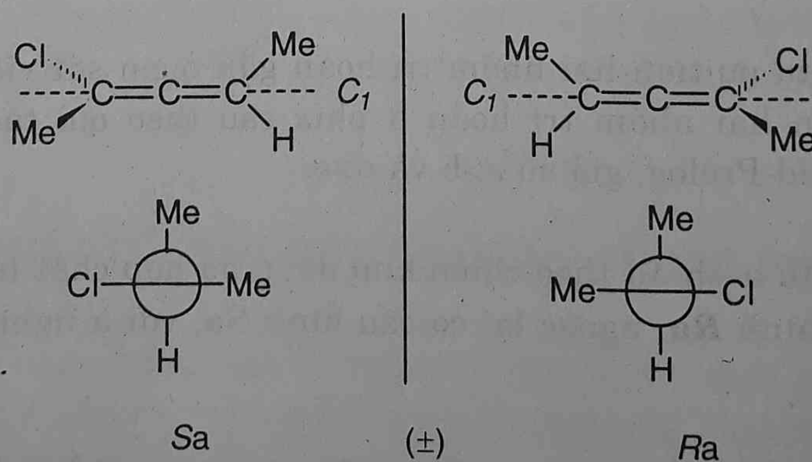
Với cách nhìn này, có quan niệm cho rằng trục thủ tính là một *tâm thủ tính kéo dài*. Thí dụ với alen trí hoán:



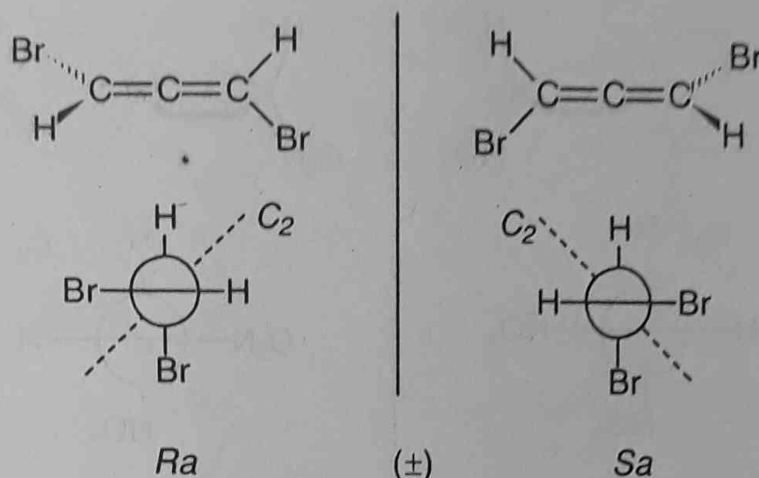
Hình 5.56: Danh pháp *Ra*-*Sa*

6.1.2 Alen, cumulen

Alen, $H_2C{=}C{=}CH_2$, có cơ cấu cứng, với hai mặt phẳng sp^2 của hai nhóm metilen ở C1 và C3 thẳng góc nhau. Một alen trí hoán abC=C=Cde, với a≠b và d≠e, có thể hiện diện dưới hai dạng đối phân. *Trục thủ tính* là đường thẳng đi ngang ba carbon của hợp chất này. Alen thuộc nhóm điểm C_1 hoặc C_2.



1-Cloro-1,3-dimetilalen

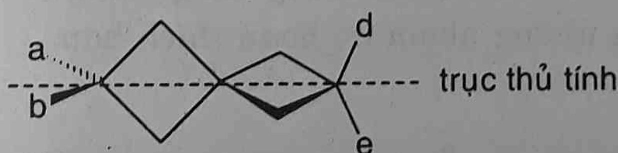


1,3-Dibromoalen

Hình 5.57: Một số alen thủ tính

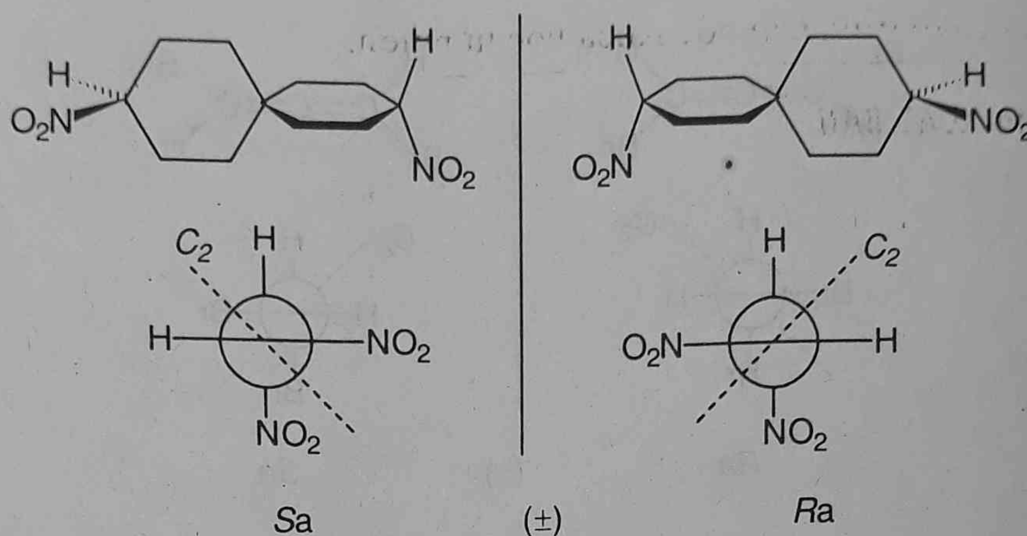
Cumulen là tên chung của nhóm hợp chất có nối đôi kế cận (lũy tích) này, chỉ có số chẳn carbon mới thuộc đồng phân quang học còn số lẻ nối đôi thuộc về đồng phân hình học.

6.1.2.2 ***Spiran*****:** Là một hệ thống hai vòng thẳng góc nhau có chung một carbon (xem **Chương Ba**). Trường hợp đơn giản, với hai vòng có số *chẳn* carbon, các nhóm trí hoán gắn trên hai nguyên tử carbon ở hai đầu của hệ thống nằm trong hai mặt phẳng thẳng góc nhau. Lúc đó, các hợp chất nầy có thể có trục thủ tính nếu mang những nhóm trí hoán thích hợp.

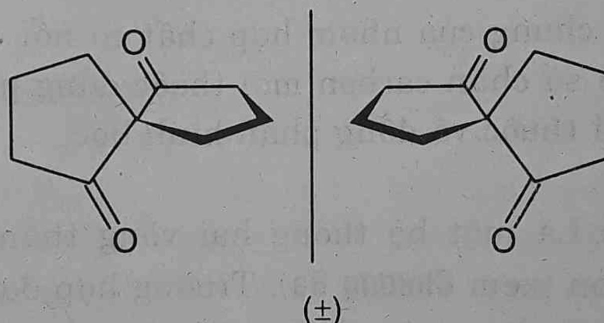


Hình 5.58: Spiro[3.3]heptan 2,6-trí hoán có trục thủ tính

Đối với những hệ thống vòng spiran có *số lẻ* carbon, chúng vẫn có thể có đối phân nếu mang những nhóm trí hoán hoặc nhóm định chức tại những vị trí thích hợp, **Hình 5.60**.

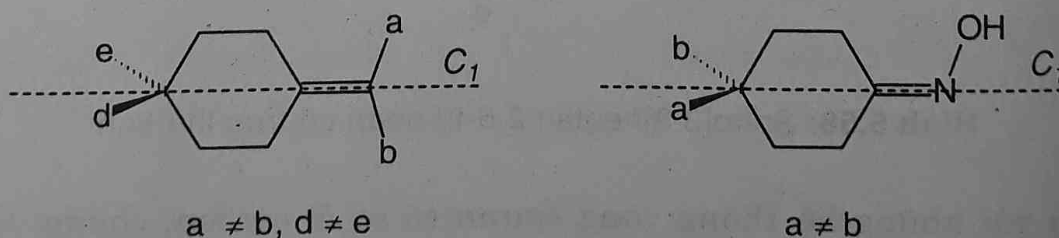


Hình 5.59: 3,9-Dinitrospiro[5.5]undecan

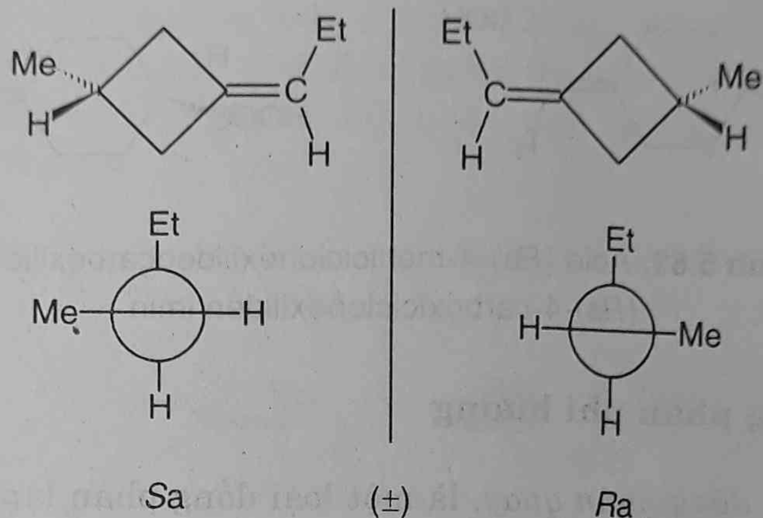


Hình 5.60: 1,6-Dioxospiro[4.4]nonan

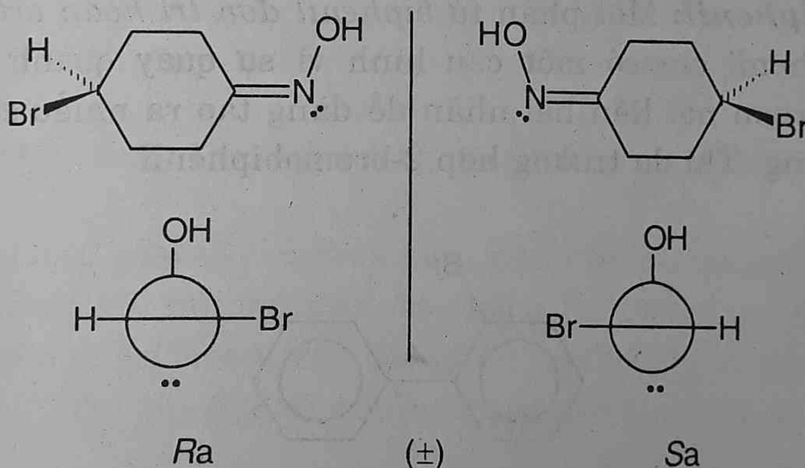
6.1.2.3 ***Alkilidencicloalkan và oxim cicloalkanon*****:** Các hợp chất này (với số chẳn carbon trong vòng) cũng có thể có trục thủ tính nếu mang những nhóm trí hoán thích hợp.



Hình 5.61: Trục thủ tính trong alkilidenciclohexan và oxim ciclohexanon



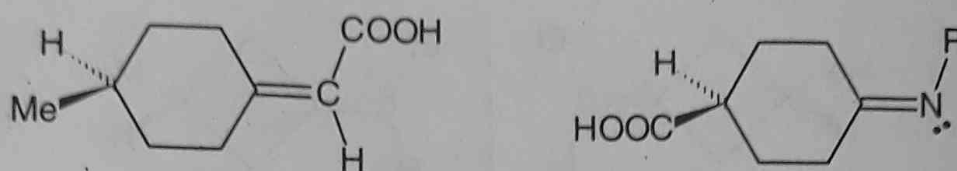
3-Metil-1-propilidenciclobutan



Oxim của 4-bromociclohexanon

Hình 5.62: Một số thí dụ alkilidenciclohexan và oxim ciclohexanon

Tương tự như oxim các dẫn xuất khác của ciclanon như semicarbazon, phenilhidrazon ... đều có đặc tính này, nhưng các đồng phân quang học này thường không bền do có sự tiêu triền hóa thường trực.

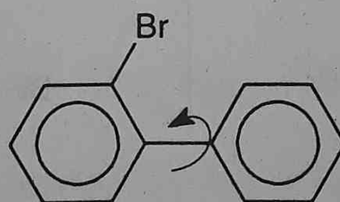


Hình 5.63: Acid (*R*a)-4-metilciclohexilidencarboxilic và (*R*a)-4-carboxiciclohexiliden imin

6.1.3 Đồng phân phi hướng

Còn gọi là *đồng phân quay*, là một loại đồng phân lập thể tạo ra khi sự quay quanh nối đơn bị trở ngại. Đồng phân phi hướng là một hiện tượng tương đối thường gặp trong hóa học hữu cơ, liên quan chủ yếu đến hợp chất biphenil, triphenil trí hoán và các hợp chất có cơ cấu tương tự.

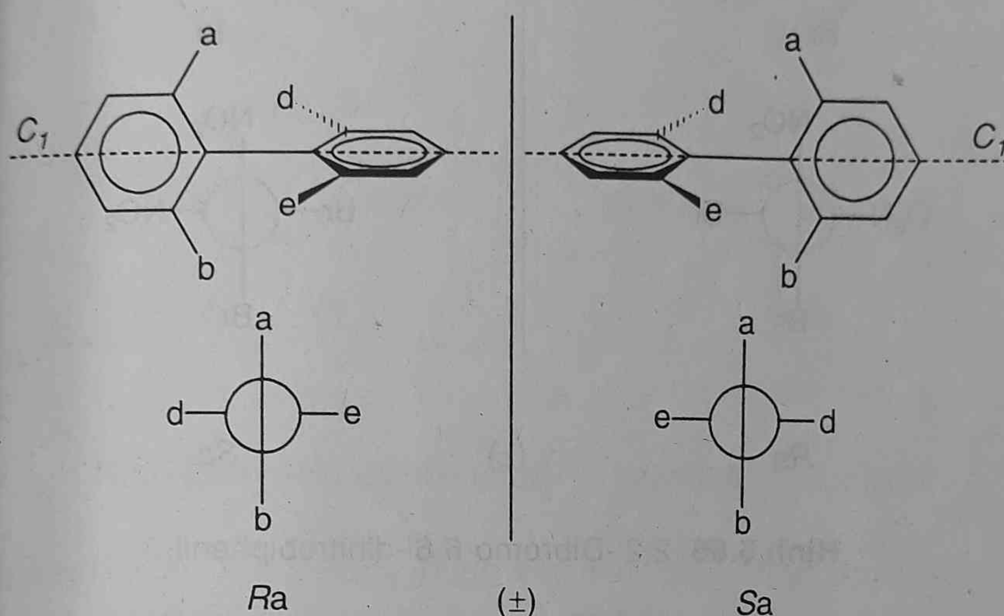
6.1.3.1 *Biphenil*: Một phân tử *biphenil đơn trí hoán orto* như 2-bromobiphenil chỉ có một cấu hình vì sự quay quanh nối đơn carbon-carbon nối liền hai nhân dễ dàng tạo ra nhiều cấu trạng tương đương. Thí dụ trường hợp 2-bromobiphenil.



Hình 5.64: 2-Bromobiphenil

Trái lại, hợp chất *biphenil nhị trí hoán orto* trong một số trường hợp cụ thể, sự quay quanh nối đơn liên nhân bị trở ngại. Lúc bấy giờ mặt phẳng của hai nhân benzen phải thẳng góc với nhau để tương tác lập thể giữa các nhóm trí hoán *orto* trở nên tối thiểu. Thí dụ như hợp chất biphenil trong **Hình 5.65** có mang bốn nhóm trí hoán *orto* a, b, d, e mà kích thước của những phối tử này tương đối lớn đủ để sự quay tự do quanh nối đơn liên

nhân bị trở ngại. Giả sử a≠b, a ưu tiên hơn b và d≠e, d ưu tiên hơn e theo qui tắc tiếp vị Cahn-Ingold-Prelog thì hợp chất này có thể tách hai được và hai đối phân này có thể gọi tên theo danh pháp *R*a, *S*a.



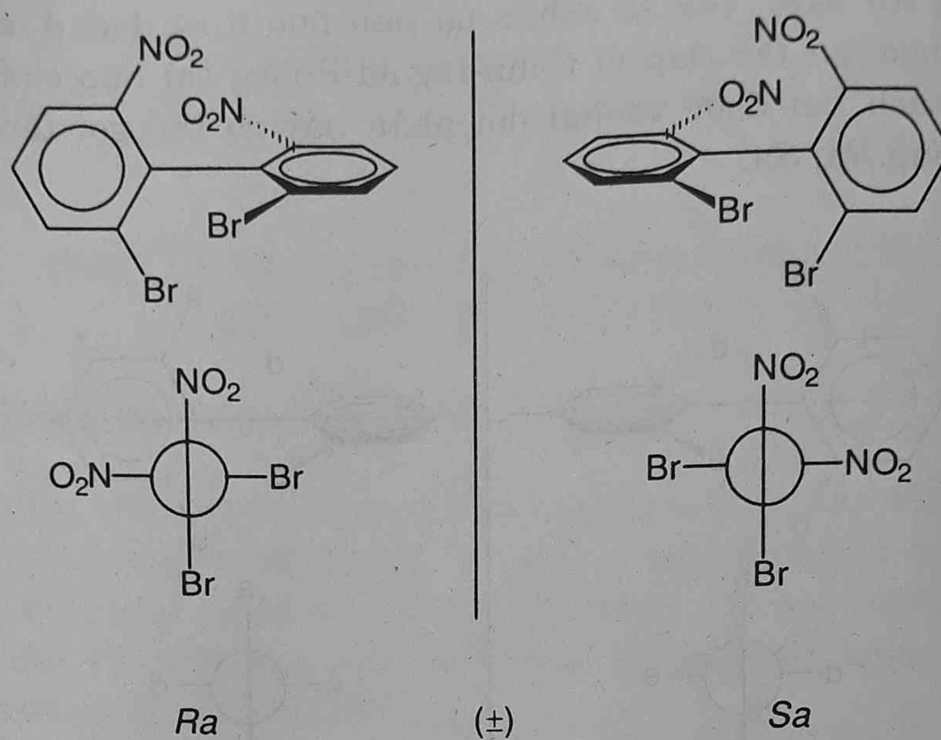
Hình 5.65: Trục thủ tính và đối phân trong biphenil

Những phân tử như vậy, ở điều kiện nhiệt độ phòng, có một trục thủ tính trùng với nối đơn carbon-carbon và tạo ra hai đối phân. Tùy theo nhóm trí hoán, các đối phân này sẽ thuộc nhóm điểm C_1 hoặc C_2. Thí dụ 2,2'-dibromo-6,6'-dinitrobiphenil có trục C_2 **Hình 5.66**.

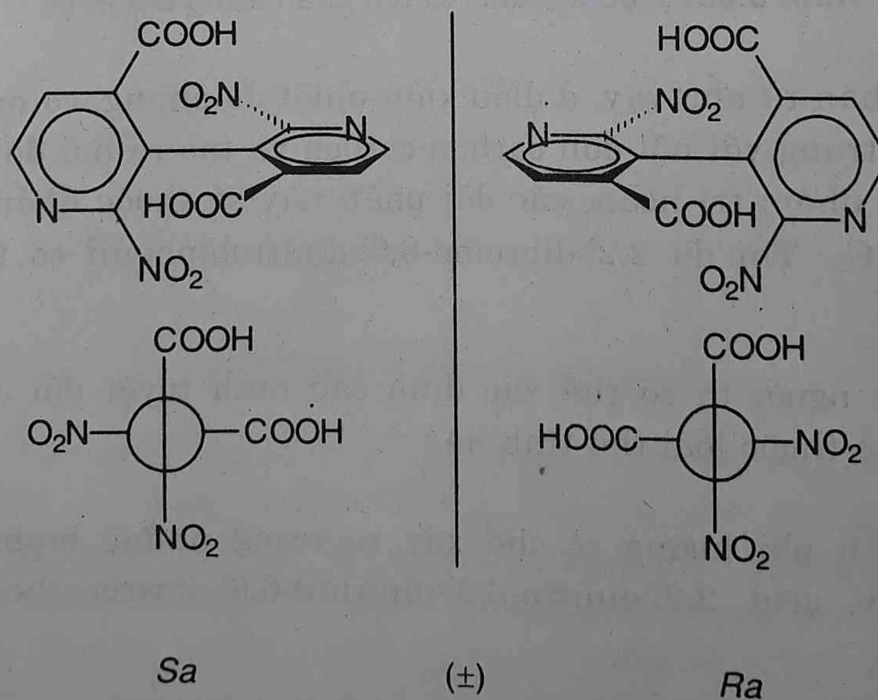
Hiện nay người ta có thể xác định cấu hình tuyệt đối của hai đồng phân thuộc loại thủ tính này

Đồng phân phi hướng có thể xảy ra trong những biphenil dị hoàn như acid 2,2'-dinitro-3,3'-dipiridil-6,6'-dicarboxilic trong **Hình 5.67**.

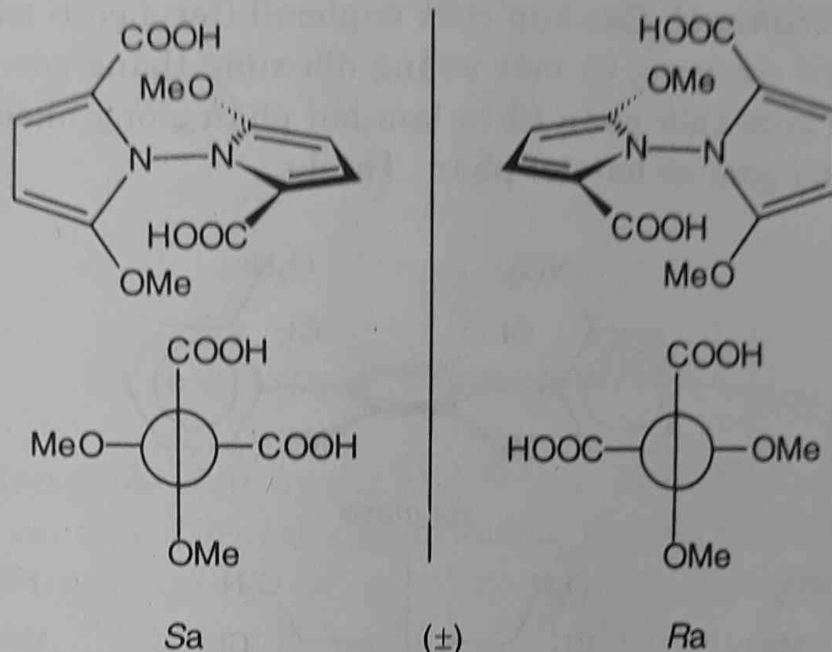
Hay acid 2,2'-dimetoxi-1,1'-dipiril-5,5'-dicarboxilic trong **Hình 5.68**.



Hình 5.66: 2,2'-Dibromo-6,6'-dinitrobiphenil

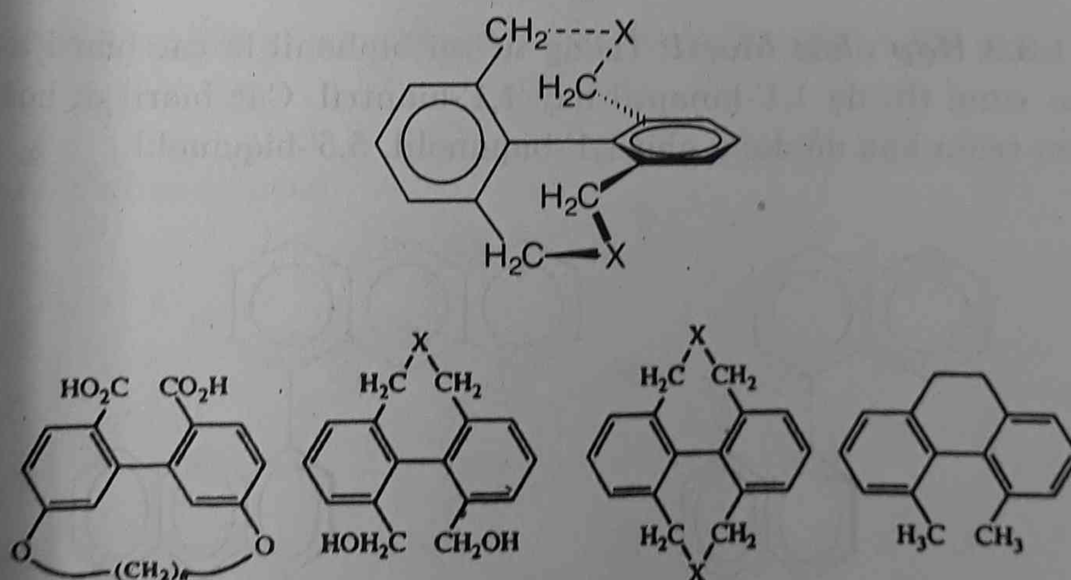


Hình 5.67: Acid 2,2'-dinitro-3,3'-dipiridil-6,6'-dicarboxilic



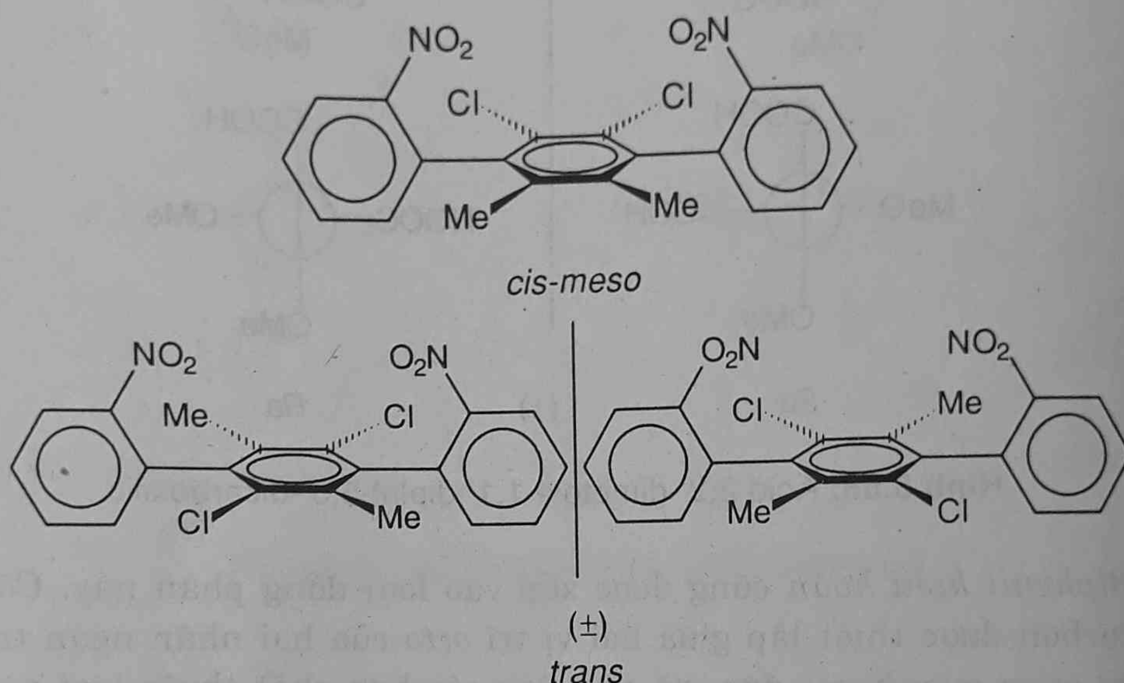
Hình 5.68: Acid 2,2'-dimetoxi-1,1'-dipiril-5,5'-dicarboxilic

Biphenil kiều hoàn cũng được xếp vào loại đồng phân này. Cầu carbon được thiết lập giữa hai vị trí *orto* của hai nhân ngăn trở sự quay quanh nối đơn, và như vậy các hợp chất thuộc loại này cũng có thể tách hai được.



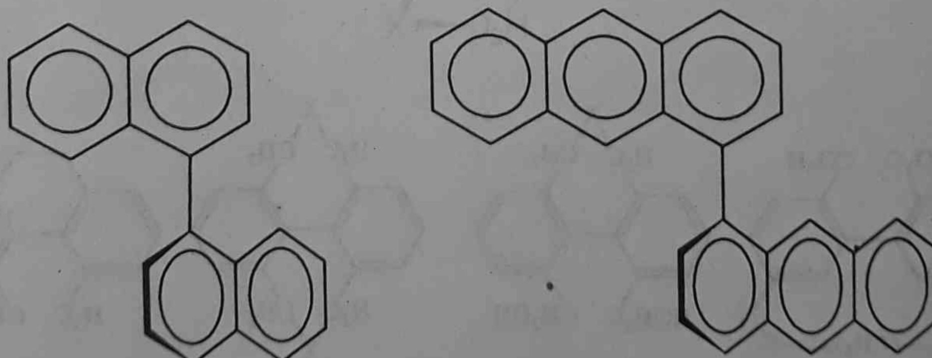
Hình 5.69: Một số hợp chất biphenil kiểu hoàn

6.1.3.2 *Triphenil*: Các hợp chất triphenil (terphenil) trí hoán có đồng phân *cis-meso*, có mặt phẳng đối xứng thẳng góc với nhân benzen ở giữa chia phân tử ra làm hai phần giống nhau và đồng phân *trans* gồm có hai đối phân. Thí dụ

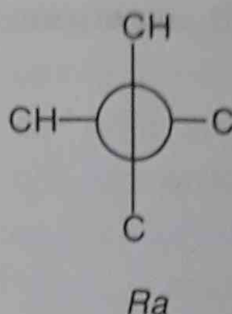


Hình 5.70: Triphenil

6.1.3.3 *Hợp chất biaril*: Tương tự với biphenil là các biaril bất đối xứng thí dụ 1,1'-binaptil hay 1,1'-biantril. Các biaril dị hoàn tiêu triền hóa dễ dàng như 1,1'-biquinolil, 5,5'-biquinolil.



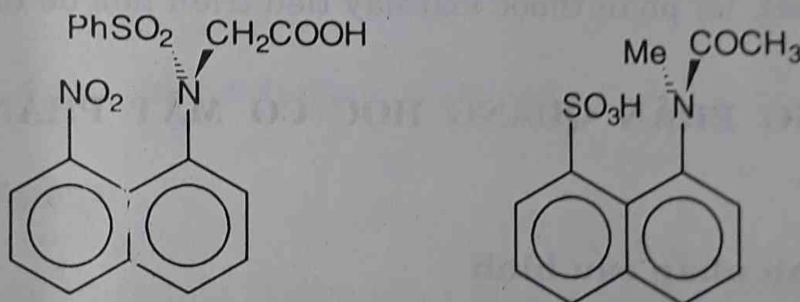
1,1'-Binaptil 1,1'-Biantril



Hình 5.71: Danh pháp *Ra*, *Sa* của biaril

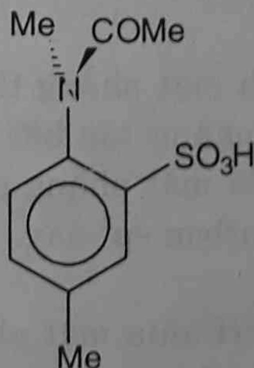
6.1.3.4 *Hợp chất đơn hạch*: Một số hợp chất đơn hạch có thể tách hai với điều kiện trên nhân hương phương có mang những nhóm thế thích hợp:

- tại vị trí *peri*:



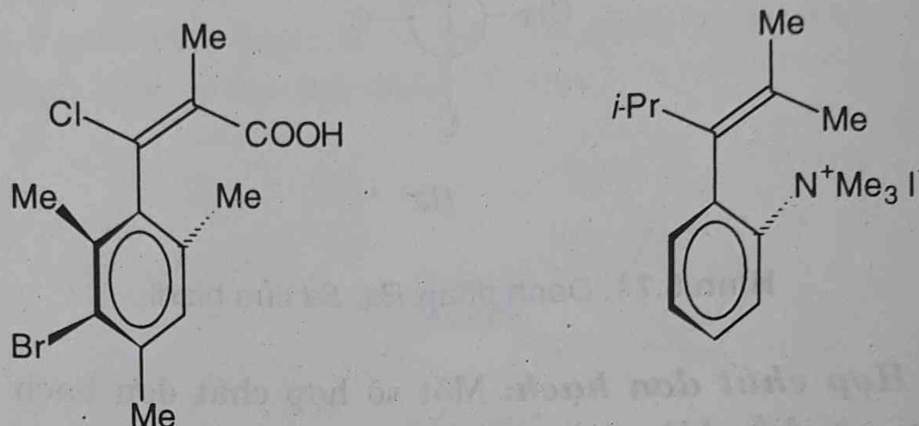
Hình 5.72: Một số hợp chất đơn hạch triền quang có nhóm trí hoán tại vị trí *peri*

- trên nhân benzen:



Hình 5.73: Hợp chất đơn hạch triền quang có nhóm trí hoán tại vị trí *orto*

- trong các chuyển hóa chất của stiren:



Hình 5.74: Một số stiren triền quang

Những chất đối phân thuộc loại này tiêu triền hóa dễ dàng.

6.2 ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC CÓ MẶT PHẲNG THỦ TÍNH

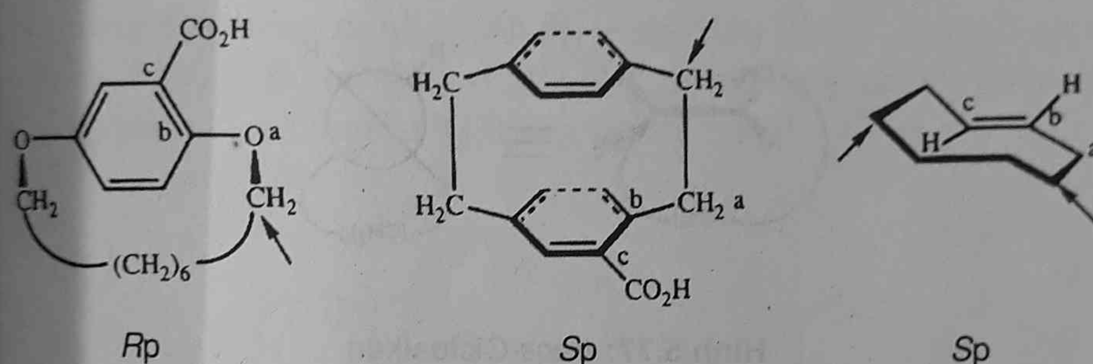
6.2.1 Danh pháp cấu hình

Một số hợp chất hương phương kiểu hoàn loại paraciclophan hoặc ciclen vòng lớn có thể chứa một mặt phẳng thủ tính trong phân tử, do đó chúng có thể tách hai thành hai đối phân ***Rp*** và ***Sp*** với p (plane: mặt phẳng).

Việc đầu tiên là xác định mặt phẳng thủ tính, trong trường hợp ciclophan chính là mặt phẳng tạo bởi nhân hương phương, còn trong trường hợp ciclen là mặt phẳng của nối đôi và các nguyên tử nối trực tiếp với các carbon sp^2 này.

Bước thứ hai là chọn vị trí nhìn mặt phẳng này để xác định cấu hình *R-S* của mặt phẳng thủ tính. Đó là một điểm P (**pilot**), là một nguyên tử nằm gần mặt phẳng thủ tính nhất.

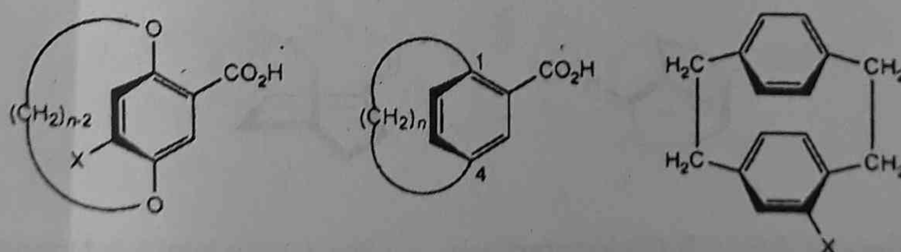
Bước thứ ba là chọn ba nguyên tử (a, b, c) trong mặt phẳng thủ tính để xác định chiều *R* hay *S* theo qui tắc: nguyên tử **a** nối liền với P sẽ có độ ưu tiên cao nhất, kế đến là nguyên tử **b** nằm trong mặt phẳng thủ tính nối liền trực tiếp với **a** có độ ưu tiên thứ hai. Nguyên tử cuối cùng **c** cũng được chọn theo nguyên tắc trên, nếu có nhiều nguyên tử c, chọn c có độ ưu tiên cao nhất theo qui tắc tiếp vị của Cahn-Ingold-Prelog.



Hình 5.75: Danh pháp *R*p và *S*p

6.2.2 Ciclophan

Là loại phân tử có mặt phẳng thủ tính quan trọng nhất. Sự thủ tính của loại hợp chất này được tìm ra từ năm 1947. Vào thời đó đầu tiên người ta gọi hợp chất này là *ansa* (cầm nắm, Latin) có X=Br và n=12. Hiện nay được gọi là dioxa[n]paraciclophan. Chất thứ hai trong **Hình 5.76** là acid [10]paraciclophancarboxilic (với n=10), chất cuối là [2.2]paraciclophan (với X=H).

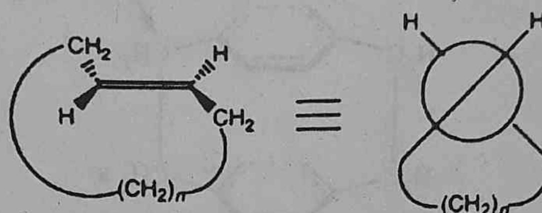


Hình 5.76: Một số ciclophan thủ tính

Các chất này tách hai được là khi sự quay tự do của nhân hương phương chung quanh trục 1,4 bị giới hạn.

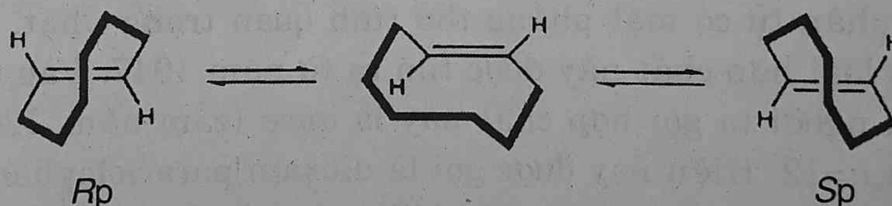
6.2.3 *trans*-Ciclen

trans-Ciclen (*trans*-cicloalken) có thể tách thành hai dạng triền quang bền, còn đồng phân *cis* không thể cho được (1984). Mặt phẳng thủ tính là mặt phẳng chứa nối đôi.

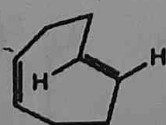


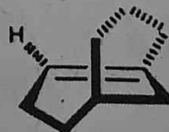
Hình 5.77: *trans*-Cicloalken

trans-Ciclen có thể tự tiêu triền hóa, vòng càng lớn (n≥8) thì rào năng lượng tiêu triền hóa càng nhỏ (cicloocten, 35,6 kcal/mol; ciclononen, 20 kcal/mol; ciclodecen, 10,7 kcal/mol).



Hình 5.78: Sự tiêu triền hóa của (*E*)-cicloocten





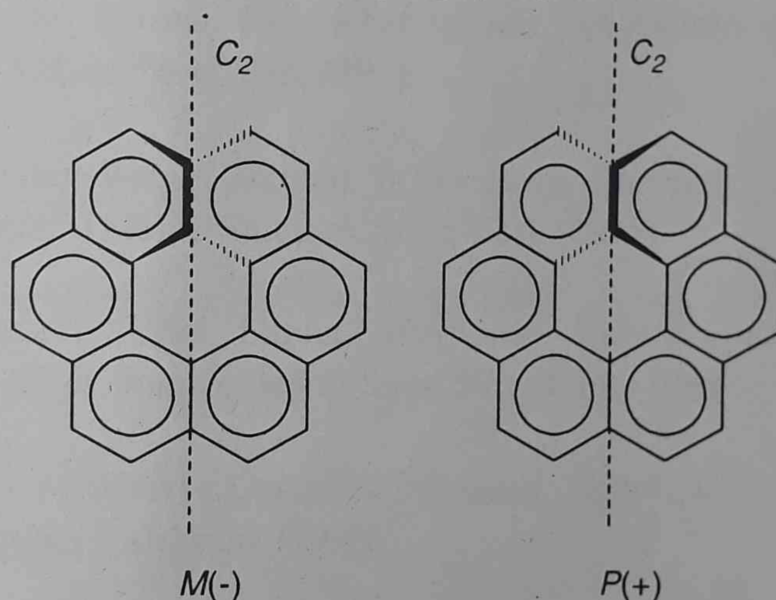
(*S*p)-(+)-(*Z,E*)-1,5-Ciclooctadien (*S*p)-(-)-Biciclo[3.3.1]nonen

Hình 5.79: Một số *trans*-cicloalen thủ tính

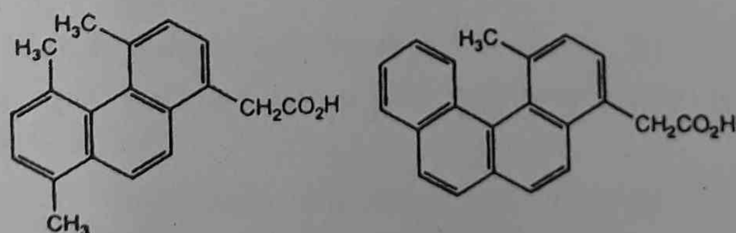
6.3 ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC CÓ TÍNH LOA TRIỀN

Hexahelicen không phẳng vì hai nhân benzen hoặc hai nhóm trí hoán gắn trên hai nhân cuối dây chạm nhau. Cơ cấu bị biến dạng theo kiểu vòng xoắn trôn ốc. Sự phi đối xứng này thuộc về nhóm điểm C_2 khi hexahelicen có cơ cấu đối xứng.

Trong trường hợp này để chỉ cấu hình của những helicen người ta dùng hệ thống danh pháp ***M, P*** để thay cho *R, S* theo qui ước quan sát viên đứng nhìn vòng xoắn trôn ốc hướng tiến đến mình theo chiều kim đồng hồ (*M*) hay ngược lại (*P*)



Hình 5.80: Hai đối phân *M* và *P* của hexahelicen



Acid 4,5,8-trimetilphenantren-1-acetic   Acid 4-metilben[a]phenantrenacetic

Hình 5.81: Một số hợp chất có tính loa triền

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1 Lê Văn Thới. *Hóa học Lập thể Hữu cơ*. Bộ Văn hóa Giáo dục &Thanh niên, Saigon, (1974).

2 Lê Văn Thới. *Hóa Hữu cơ Cơ cấu*. Khoa học Đại học đường, Saigon, (1974).

3 Michel Madesclaire. *Stéréoisomérie*. Eclipses Ed., Paris, (1987).

4 Eusebio Juaristi. *Stereochemistry&Conformational Analysis*. John Wiley&Sons, New York (1991).

5 Houben-Weyl. *Method of Organic Chemistry, Stereoselective Synthesis*. Thieme Stuttgart, New York (1995).

6 Ernest L. Eliel, Samuel H. Wilen. *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York (1994).

7 John McMurry. *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Brook/Cole Publishing, California (1996).

8 Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd. *Organic Chemistry*, Fifth Edition. Allyn and Bacon, Massachusetts (1987).

9 Jerry March. *Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanisms, and Structure*, Fourth Edition. Wiley-Interscience, New York (1992).

10 T. W. G. Solomons. *Fundamental of Organic Chemistry*, Fifth Edition. John Wiley&Sons, New York (1997).

11 C. Fryhle, G. Solomons. *Organic Chemistry*, Seventh Edition. John Wiley&Sons, New York (1999).

12 *Journal of Chemical Education*. Published by the Division of Chemical Education of American Chemical Society, (1992-2001).



ĐỐI CHIẾU THUẬT NGỮ ANH-VIỆT

A

absolute configuration — cấu hình tuyệt đối
achiral — phi thủ tính
alternating axis of symmetry — trục luân phiên đối xứng
angle strain — sức căng góc
asymmetric — phi đối xứng
asymmetric carbon atom — carbon phi đối xứng
asymmetric center — tâm phi đối xứng
asymmetric synthesis — tổng hợp phi đối xứng
axial bond — nối trục
axis of chirality — trục thủ tính
axis of symmetry — trục đối xứng

B

Baeyer strain — sức căng Baeyer
boat conformation — cấu trạng tàu
bond angle — góc nối
bond energy — năng lượng nối
bond length — chiều dài nối
bond rotation — sự quay quanh nối (đơn)
bowsprit position — vị trí cột bườm
bridged biphenil — biphenil kiều hoàn
bridged ring — kiều hoàn

C

chair conformation — cấu trạng ghế
chiral axis — trục thủ tính
chiral catalyst — xúc tác thủ tính
chiral center — tâm thủ tính
chiral element — phần tử thủ tính
chiral face — mặt thủ tính
chiral plane — mặt phẳng thủ tính
chiral solvent — dung môi thủ tính

chirality	thủ tính
chirotopic	thủ tính điểm
complexe	phức chất
configuration	cấu hình
configurational isomer	đồng phân cấu hình
conformation	cấu trạng
conformational analysis	phân giải cấu trạng
conformational isomer	đồng phân cấu trạng
conformer	đồng phân cấu trạng
constitution	sự cấu tạo
constitutional isomer	đồng phân cấu tạo
correlation of configuration	sự tương quan cấu hình
D	
delocalization	sự bất định xứ
diastereoisomer	xuyên lập thể phân
diastereomer	xuyên lập thể phân
diastereofacial selectivity	sự chọn lọc mặt xuyên lập thể
diastereotopic face	mặt xuyên lập thể điểm
diastereotopic ligand	phối tử xuyên lập thể điểm
dielectric constant	hằng số điện môi (cách điện)
diffraction	sự nhiễu xạ
dihedral angle	góc nhị diện
dimer	hợp chất nhị phân
dipole moment	momen lưỡng cực
dissymmetric	bất đối xứng
double bond	nối đôi
E	
eclipsed conformation	cấu trạng che khuất
electron octet	bát bộ điện tử
electron orbital	vân đạo điện tử
electronic structure	cơ cấu điện tử
electronegativity	độ âm điện
enantiomer	đối phân

enantiomer exess (e.e.)	lượng thừa đối phân
enantiomer purity	sự, độ tinh khiết đối phân
enantiomorphous	đối hình
enantioselective reaction	phản ứng chọn lọc đối phân
enantiotopic ligand,	phối tử đối điểm
enantiotopic face	mặt đối điểm
envelope conformation	cấu trạng phong bì
equatorial bond	nối xích đạo
F	
Fischer projection formular	công thức chiếu Fischer
five-membered ring	vòng năm
flagpole position	vị trí cột cờ
four-membered ring	vòng bốn
free rotation	sự quay tự do
fused ring	vòng súc hợp
G	
gauche conformation	cấu trạng lệch
geometric isomer	đồng phân hình học
H	
half-chair conformation	cấu trạng nửa ghế
heat of combustion	thiêu nhiệt
heat of hydrogenation	nhiệt hidrogen hóa
helicity	sự loa triền
heterocyclic	dị hoàn, dị vòng
heterotopic ligand,	phối tử dị điểm
heterotopic face	mặt dị điểm
homotopic ligand,	phối tử đồng điểm
homotopic face	mặt đồng điểm
hybrid orbital	vân đạo tạp chủng
hybridization	sự tạp chủng hóa
hybridize	tạp chủng
hydrogen bond	nối hidrogen
hyperconjugation	sự siêu tiếp cách

I	
intermolecular hydrogen bond	nối hidrogen liên phân tử
intramolecular hydrogen bond	nối hidrogen nội phân tử
inversion of configuration	nghịch chuyển cấu hình
inversion barrier	rào (năng lượng) nghịch chuyển
isomer	đồng phân
K	
kinetic control	kiểm soát động học
L	
large ring	vòng lớn
ligand	phối tử
linearly polarized light	ánh sáng phân cực phẳng
lone pair of electron	đôi điện tử cô lập
M	
main chain	dây chính
main group	nhóm (định chức) chánh
melting point	điểm chảy
mirror-image	ảnh trong gương
monomer	hợp chất đơn phân
multiple bond	nối đa
mutarotation	đa triền
N	
neat liquid	chất lỏng nguyên chất
Newman projection formular	công thức chiếu Newman
nonbonded interaction	tương tác không nối
nonsuperposable	không chồng khít lên nhau
O	
octant ruler	qui tắc octant
optical activity	tính quang hoạt
optical isomer	đồng phân quang học
optical purity	sự, độ tinh khiết quang học
optical rotation	sự, độ quay quang học
outer-shell electron	điện tử tầng ngoài cùng

oxidation	oxid hóa
P	
Pitzer strain	sức căng Pitzer
plane polarized light	ánh sáng phân cực phẳng
plane of symmetry	mặt phẳng đối xứng
polymer	hợp chất đa phân
prochirality	tiền thủ tính
prochiral center	tâm tiền thủ tính
pseudoasymmetric atom	nguyên tử ngụy phi đối xứng
pseudoaxial	ngụy trục
pseudoequatorial	ngụy xích đạo
R	
racemic compound	hợp chất tiêu triền
racemic mixture	hỗn hợp tiêu triền
rearrangement	sự chuyển vị
refractive index	chỉ số khúc xạ
relative configuration	cấu hình tương đối
resolution	phân tách (hỗn hợp tiêu triền)
retention of configuration	lưu trí cấu hình
ring inversion	nghịch chuyển vòng
rotamer	đồng phân quay
rotational energy barrier	rào năng lượng quay
S	
sequence rule	qui tắc tiếp vị, chuỗi
single bond	nối đơn
small ring	vòng nhỏ
solvation	sự dung môi hóa
specific rotation	độ quay riêng
staggered conformation	cấu trạng lệch
stereochemistry	hóa học lập thể
stereogenic axis	trục lập thể tính
stereogenic element	phần tử lập thể tính
stereogenic center	tâm lập thể tính

stereoheterotopic	lập thể dị điểm
stereoheterotopic face	mặt lập thể dị điểm
stereoheterotopic ligand	phối tử lập thể dị điểm
stereoisomer	đồng phân lập thể
stereoselectivity	chọn lọc lập thể
stereospecific	biệt tính lập thể
steric effect	hiệu ứng lập thể
steric energy	sức căng lập thể
steric hindrance	chướng ngại lập thể
steric repulsion	xô đẩy lập thể
structural isomer	đồng phân cơ cấu
superposable	chồng khít lên nhau
symmetry axis	trục đối xứng
symmetry group	nhóm đối xứng
symmetry operator	phép đối xứng
symmetry plane	mặt phẳng đối xứng
symmetry point group	nhóm điểm đối xứng
T	
tautomerism	sự hỗ biến
tetrahedral	tứ diện
tetravalent	hóa trị bốn
torsion angle	góc xoắn
torsion strain	sức căng xoắn
triple bond	nối ba
twist boat	tàu xoắn
twist chair	ghế xoắn
twist conformation	cấu trạng xoắn
twist form	dạng xoắn
V	
valence bond	nối cộng hóa trị
van der Waals interaction	tương tác van der Waals
X	
X-ray diffraction	sự nhiễu xạ tia X

HÓA HỌC LẬP THỂ

Lê Ngọc Thạch - Giáo trình Đại học Khoa học tự nhiên.



NHÀ XUẤT BẢN

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

03 Công trường Quốc tế, Q. 3, TP. HCM

ĐT: 823 9170 - 823 9171 - Fax: 823 9172

☆☆☆

Chịu trách nhiệm xuất bản:

NGUYỄN QUANG ĐIỂN

Biên tập:

PHẠM VĂN THỊNH

Sửa bản in:

TRẦN VĂN THẮNG

Trình bày bìa:

XUÂN THẢO

In lần thứ nhất, số lượng 500 cuốn, khổ 16 x 24cm. Giấy phép xuất bản số: 19/501/XB–QLXB do Cục Xuất bản cấp ngày 13/4/2001. Giấy trích ngang số: 195/KHXB ngày 18/5/2001. In tại Xưởng in Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP. HCM, nộp lưu chiểu tháng 5 năm 2001.


VV 316/2018

Giá 35.000đ